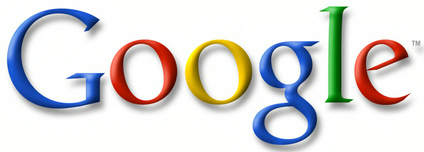
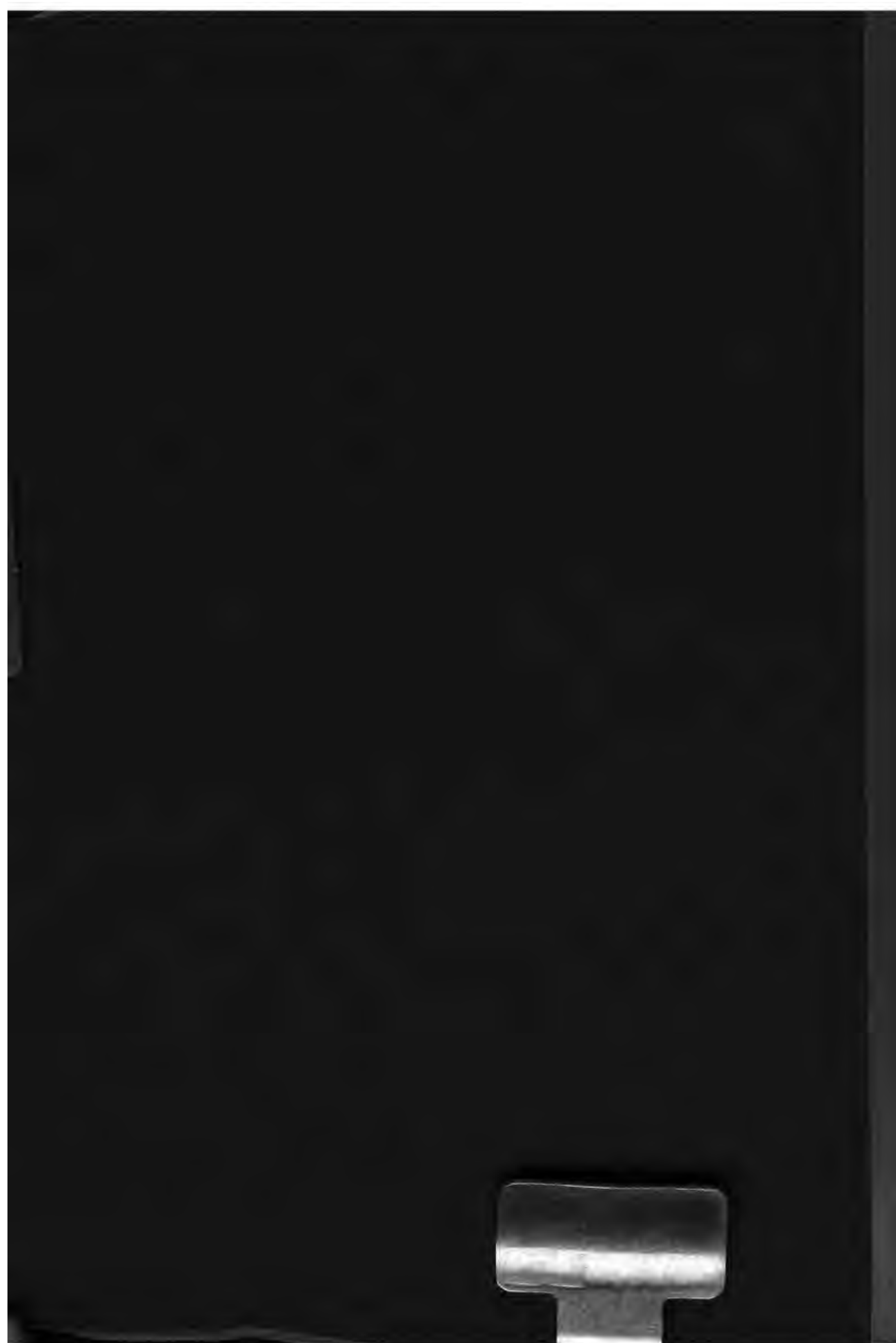


Onderzoekingen over het stelsel zwavel en chloor.

A. H. W. ATEN.



ONDERZOEKINGEN OVER HET STELSEL ZWAVEL EN CHLOOR.



ONDERZOEKINGEN OVER HET STELSEL ZWAVEL EN CHLOOR.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op Donderdag 17 Maart 1904 des namiddags te 4 uur.

IN DE AULA DER UNIVERSITEIT

DOOR

ADRIAAN HENDRIK WILLEM ATEN,

GEBOREN TE WORMERVEER.

ZAANDIJK. – P. J. OUT. – 1904.

Bij de voltooiïng van dit proefschrift is het mij een aangename taak aan u allen, Hoogleeraren en Docenten in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, die tot mijn vorming hebt bijgedragen, mijn hartelijken dank te brengen.

Aan U, hooggeleerden LOBRY DE BRUYN heb ik groote verplichting, zoowel voor uw onderwijs als voor uw leiding in het laboratorium.

Maar vooral aan U, hooggeleerden BAKHUIS ROOZEBOOM, hooggeschatten Promotor, heb ik veel te danken, in 't bizonder voor de hulp en de belangstelling die ge mij in zoo ruime mate bij de bewerking van dit onderwerp betoond hebt.

De tijd, dien ik uw laboratorium, onder uwe leiding heb doorgebracht zal steeds in aangename herinnering bij mij blijven.

INHOUD.

INLEIDING.

De studie van het stelsels choor en zwavel werd opgevat, ten eerste om door het bepalen van de smeltlijn uit te maken welke vaste phazen zich kunnen afscheiden, en of deze als chemische verbindingen te beschouwen zijn, ten tweede om het evenwicht tusschen damp en vloeistof na te gaan.

Bij den aanvang van dit onderzoek (einde 1902) was er van de smeltlijn nog niets bekend, geen van de zwavelchoriden was in vasten toestand verkregen, en evenmin waren er bepalingen verricht over de oplosbaarheid van zwavel in chloorzwavel, alleen Rose[5]) *) geeft op dat chloorzwavel die eenige dagen met zwavel gestaan heeft hiervan 66.7% bevat.

Aangaande het evenwicht tusschen damp en vloeistof was door het onderzoek van Aronstein en Meihuizen[21]) bekend geworden dat een vloeistof van de samenstelling $S_2 Cl_2$ bij destillatie een damp geeft die 46.0% zwavel bevat ($S_2 Cl_2$ bevat 47.4% S) en dat choorzwavel met een groote hoeveelheid zwavel erin opgelost een damp geeft van 46.4% S, die dus nog

*) De cijfers hebben betrekking op de publicaties, waarvan ik aan 't eind van dit hoofdstuk een lijst heb gegeven.

1 % minder zwavel bevat dan S_2 Cl_2. Chloorzwavel is dus bij haar kookpunt eenigszins gedissocieerd in een vluchtiger, chloorrijker bestanddeel (of chloor) en een minder vluchtig, zwavelrijker bestanddeel, of zwavel. De dissociatie van S_2 Cl_2 zou bij damp dichtheidsbepalingen daardoor moeten blijken dat men deze kleiner vond dan de berekende.

Marchand [8]) en Dumas [7]) vonden ze, bij een temperatuur die weinig boven het kookpunt lag, integendeel grooter, n.l. 4.77, 4.70, 4.75 en 4.72 (berekend 4.66.) Misschien is dit toe te schrijven aan assiociatie van molekulen S_2 Cl_2 tot grootere complexen.

Omtrent vloeistoffen die meer chloor bevatten dan S_2 Cl_2 en speciaal over het al of niet bestaan van SCl_2 vindt men in de literatuur zeer verschillende opgaven.

Marchand [8]) kreeg door langen tijd chloor in S_2 Cl_2 te leiden een vloeistof die 31.7 % S bevatte (SCl_2 = 31.1 % S). Toen hij deze driemaal gedistilleerd had bleef bij drie achtereenvolgende destillaties het kookpunt constant (78°) en ook de samenstelling (37.6 — 37.8 % S) hij houdt deze vloeistof daarom voor een verbinding S_2 Cl_3 (berekend 37,7 % S).

Evenzoo kreeg Rose [6]) een vloeistof van 37.5 % S tweemaal destilleerde hij een kleine hoeveelheid daarvan af en vond voor de samenstelling van de damp 33.4 en 32.5 % S.

Dumas [7]) zegt dat een vloeistof van 31.9 % S geheel tusschen 60° en 70° overgaat.

Huebner en Guerout [13]) leidden chloor door S_2 Cl_2 dat in een koudmakend mengsel geplaatst was (waarvan ze de temperatuur met nader opgeven) en verdreven daarna de overmaat chloor door een koolzuur-

stroom. Zoo hielden ze een vloeistof van de samenstelling SCl_2 over.

Dalziel en Thorpe [14]) herhaalden deze proef en kwamen tot hetzelfde resultaat.

Michaëlis [15]) die het meest uitvoerige en systematische onderzoek hieromtrent verricht heeft, waarop ik bij mijn eigen bepalingen nog terugkom, is van meening dat SCl_2 bij hooger temperatuur wel, bij lager temperatuur in 't geheel niet gedissocieerd is, zoodat een vloeistof SCl_2 damp van dezelfde samenstelling zou geven bij een genoegzaam lage temperatuur, bijv. die waarbij Huebner en Guèrout werkten,

Voor de dampdichtheid van SCl_2 vond Dumas) 3.68, Marchand [8]) 3.86 (berekend 3.58.)

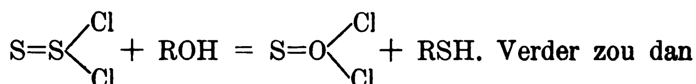
Costa [19]) bepaalde het molekulair gewicht van SCl_2, verkregen volgens de methode van Huebner en Guerout, door vriespuntsdaling in ijsazijn en benzoloplossing, en vond, als gemiddelde van 8 waarnemingen 104.2 berekend van SCl_2 103. De beteekenis hiervan zal later nog besproken worden.

Een groot aantal onderzoekingen zijn er verricht om door het gedrag van de zwavelchloriden ten opzichte van andere lichamen uit te maken welke als mengsels en welke als verbindingen te beschouwen zijn.

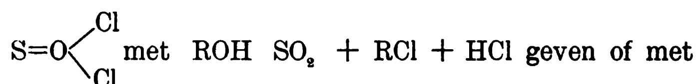
Daar ze echter weinig tot de oplossing van deze vraag hebben bijgedragen zal ik ze niet in bizonderheden bespreken, alleen de algemeene resultaten meedeelen. De betreffende publicaties vindt men hierachter onder omzettingen vermeld.

Caruis [34]) meent uit zijn proeven over de inwerking van SCl_2 op hydroxylhoudende organische verbindingen te mogen bestuiten dat SCl_2 een mengsel is van S_2 Cl

en SCl_4, en dat S_2 Cl_2 een constitutie heeft die analoog is aan die van $SOCl_2$ dus $S{=}S\langle^{Cl}_{Cl}$ Dit zou met hydroxylhoudende lichamen zoo reageeren:



$S{=}S\langle^{Cl}_{Cl} + ROH = S{=}O\langle^{Cl}_{Cl} + RSH$. Verder zou dan



$S{=}O\langle^{Cl}_{Cl}$ met ROH $SO_2 + RCl + HCl$ geven of met ROH $SO_2 + RCl + HCl + S$. In sommige gevallen heeft hij de vorming van merkaptaan kunnen aantoonen, het intermediair ontstaan van $SOCl_2$ blijft twijfelachtig.

Prinz [50]) bestrijdt deze opvatting en beschouwt S_2 Cl_2 als $SCl_4 + 3$ S.

Voor het bestaan van SCl_4 als afzonderlijk individu waren tot voor korten tijd geen andere gegevens van het voorkomen van dubbelverbindingen met Chloriden van metalen en metalloïden, $AuCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ e.a. deze vormen zich uit de overeenkomstig metaalsulfiden en chloor, maar ook, volgens Rose [53]) [54]) uit metaalchloriden in S_2Cl_2, waarbij dit laatste zich dus gedraagt als $SCl_4 + 3$ S. Ook worden er enkele dubbel chloriden van SCl_2 opgegeven: JCl_3, SCl_2, $AsCl_3$, 3 SCl_2, $SbCl_5$, SCl_2. Waarvan het bestaan mij niet heel zeker lijkt. JCl_3, SCl_2 zou bijv. JCl, SCl_4 kunnen zijn, en $SbCl_5$, SCl_2, $SbCl_3$, SCl_4. Het $AsCl_3$, $3SCl_2$ is door Rose niet gekristalliseerd verkregen, en kan dus een mengsel van $AsCl_3$, SCl_4 + S_2 Cl_2 geweest zijn.

In Februari 1903 werd een onderzoek van Ruff en Fischer [22]) gepubliceerd, dat ik, daar het voor een deel

overeenkomt met mijn plan, wat uitvoeriger zal bespreken. Ze bepaalden de smeltlijn van 10 tot 50 atoom procenten zwavel, die een maximum bij 20 at % S en 50 at % S bleek te hebben, waardoor het bestaan van SCl_4 en $S_2 Cl_2$ bewezen is. De mogelijkheid van een overgangspunt in plaats van een smeltpunts maximum bij SCl_2 vermelden Ruff en Fischer niet, in hun smeltlijn is echter in de buurt van SCl_2 geen knik te zien, en ook uit de beschrijving van de smelt- en stolverschijnselen lijkt het niet waarschijnlijk dat er een overgang van vast SCl_2 in SCl_4 plaats vindt. Toevoeging van chloor aan SCl_4 veroorzaakt, volgens hun smeltlijn, eerst een daling van het smeltpunt, bij grootere hoeveelheden chloor weer een stijging. De bepalingen zijn echter niet tot zuiver chloor voortgezet zoodat de beteekenis van deze laatste stijging moeilijk te beoordeelen is. Het is niet onmogelijk dat dit een waarnemingsfout is, als een gevolg van hun onjuiste methode van smeltpuntsbepaling. Ze hadden n.l. hun vloeistoffen laten vastworden in kleine bolletjes die van onderen tot een capillair buisje waren uitgetrokken, die ze daarna langzaam verwarmden om het smeltpunt waar te nemen. Ze zeggen hiervan: „Dieses Endpunkt des Schmelzens liess sich am Schärfsten an den von der übrigen Sutstanz in den Capillaren der Kugeln abgetrennten Teilchen erkennen.”

Het is dus vrij zeker dat ze het smeltpunt vonden van de vaste stof terwijl die aanraking was met een vloeistof die minder in samenstelling verschilde van de vaste stof dan de uitkomst van de analyse gaf, m. a. w. alle smeltpunten, behalve die van de zuivere verbindingen, te hoog vonden. Dit neemt niet weg

dat hun smeltlijn wel in hoofdzaak het juiste beloop zal hebben. Ook bepaalden Ruff en Fischer het verband tusschen de samenstelling van verschillende vloeistoffen en de damp die ze geven. Ook hierop kom ik bij mijn eigen proeven terug.

LITERATUUR.

Bereidingen, physisch-chemische onderzoekingen.

---

1. Thomson, Nicholsons Journal 6.96.
2. Berthollet, Mem. d'Arcueil 1.161.
3. Buchholz. Gehlens Journ. für chemie & physik 9.172.
4. Thomson, Annals of philosophy 15 p. 408 (1820).
5. Rose. Pogg. Ann. 21 p. 431 (1831).
6. Rose. Pogg. Ann. 27 p. 107 (1833).
7. Dumas. Ann. de chim. & phys. 49 p. 204 (1832).
8. Marchand. Journ. f. p. chem. 22 p. 507)1841).
9. Donny & Mareska. Lieb. Ann. 56 p. 106 (1845).
10. „ „ CR. 20 p. 817.
11. Carius. Lieb. Ann. 106 p. 291 (1858).
12. „ „ „ 110 p. 209 (1859).
13. Huebner & Guérout. Z. f. chem. 13 p. 455 (1870).
14. Dalziel & Thorpe. Chem. News 24 p. 159 (1871).
15. Michaëlis. Lieb. Ann. 170 p. 1 (1873).

15*a*. Isambert. CR 86 (1878) p. 164.

16. Ogier. CR. 92 p. 922 (1881).
17. Thomsen. Ber. 1882 p. 3023.
18. Raoult. Ann. de chim. & phys. (6)2 p. 66 (1884).
19. Costa. Gaz. chim. it. 20 p. 367 (1890).
20. Orndorff & Terrasse. Am. chem. Journ. 12 (1896).
21. Aronstein en Meihuizen. Versl. akad. Amst. 1898.
22. Ruff & Fischer. Ber. 36 p. 411 (1903).

Omzettingen.

23. Gauthier de Claubry. Ann. de chim. & phys. 7 p. 213 (1817).
24. Rose. Pogg. Ann. 24 p. 303 (1832).
25. „ „ „ 44 p. 291 (1838).
26. „ „ „ 52 p. 69.
27. Soubeiran Ann. de chim. & phys. 67 p. 71 (1838).
28. Rose. Pogg. Ann. 46 p. 167 (1839).
29. Ebelmen & Bouquet. Ann. de chim. & phys. III. 17 p. 65 (1846).
30. Wöhler, Lieb. Ann. 73 p. 374 (1850).
31. Wöhler & Hiller. Lieb. Ann. 93 p. 274 (1855).
32. Heintz. Lieb. Ann. 100 p. 370 (1856).
33. Fordos & Gélis. CR. 31 p. 702.
34. Carius. Lieb. Ann. 106 p. 291 (1858).
35. Caruis & Fries. Lieb. Ann. 109 p. 1 (1859).
36. Caruis. Lieb. Ann. 110 p. 209 (1859).
37. Guthrie. Ann. de chim. & phys. (3) 59 p. 461 (1860.
38. Journ. chem. soc. 12 p. 109.
39. Lieb. Ann. 113 p. 266.
40. Chevrier. CR. 63 p. 1003 (1866).
41. Chevrier. CR. 65 p. 302 (1867).
42. Baudrimont. CR 64 p. 369 (1867).
43. Hautefeuille Bull. soc. chim. 2(7) p. 198 (1867).
44. Schneider. Journ. pr. chem. 104 p. 83 (1868).
45. „ „ „ „ 140 p. 187.
46. Michaëlis. Lieb. Ann. 170 p. 1 (1873).
47. Böttger. Jenaïsche Zeitschr. der naturw. 13 p. 88 (1879).
48. Demarçay. CR. 92 p. 726 (1881).
49. Ogier. Bull soc. chim. (2) 37 p. 293 (1882).
50. Prinz. Lieb. Ann. 223 p. 355 (1884).

51. Spring en Lecrenier. Bull. soc. chem. 45 867.
52. „ „ Ber 19 868 (1886).

Dubbelchloriden.

53. Rose. Pogg. Ann. 16 p. 67.
54. Rose. Pogg. Ann. 42 p. 517 (1837).
55. Casselmann. Lieb. Ann. 83. p. 267 (1852).
56. Weber. Pogg. Ann. 104 p. 421 (1758).
57. Jaillard. Ann. de chim & phys. (3) 59 p. 454 (1860).
58. Weber. Pogg. Ann. 128 p. 459 (1866).
59. Weber. „ „ 132 p. 455 (1867).
60. Lindet. C.R. 101 p. 1493 (1885).
61. Ruff. Ber. 34 p. 1749 (1901).

HOOFDSTUK I.

Bereiding en zuivering van de gebruikte stoffen. Analyse.

De chloorzwavel werd verkregen door chloor te leiden over stukken pijpzwavel die zich in een lange, schuin geplaatste buis bevonden, de gevormde chloorzwavel druppelde in een flesch die door een chloorcalcuim buis tegen het indringen van vochtige lucht beveiligd was. Wanneer op deze manier een voldoende hoeveelheid vloeistof verzameld was werd ze op een koele plaats gezet om de grootste overmaat opgeloste zwavel te laten uitkristalliseeren. Na een dag gestaan te hebben werd de bovenstaande vloeistof afgeschonken en gedistilleerd, wat tusschen 139° en 160° overging werd opgevangen, voor de samenstelling van het destillaat werd bij verschillende bereidingen 49.5 tot 49.8 at % S gevonden. Een dertigtal in een lange punt uitgetrokken buisjes, die dienen moesten ter bereiding van verschillende mengsels, werden dan gelijktijdig met de vloeistof gevuld door ze met het open uiteinde in een wijd glas, dat de chloorzwavel bevatte, onder een klok te zetten, en de lucht weg te zuigen. Door de lucht weer toe te laten vulden de buisjes zich gedeeltelijk, waarna ze dicht gesmolten

werden. Op deze manier ging het vullen snel, de chloorzwavel was maar kortentijd aan de lucht blootgesteld, en men was zeker dat de vloeistof in alle buisjes dezelfde samenstelling had.

De chloorrijkere vloestoffen werden op den volgende wijze gemaakt. Uit het soortelijk gewicht van S_2Cl_2 en vloeibaar chloor werd uitgerekend welke volumina van beide bij elkaar gebracht moesten worden om een vloestof van bepaalde samenstelling te krijgen. Dit volume chloorzwavel werd in een praeparaten buis gebracht, en gewogen, daarna terwijl de buis in koolzuur en alcohol tot $-80°$ afgekoeld was, aangevuld met vloeibaar chloor tot het berekend volume, de buis dichtgesmolten en weer gewogen. Zoo was dus de samenstelling synthetisch bekend. Deze verschilde gewoonlijk niet meer dan 2 % van de berekende. Was het noodig een vloeistof te maken van precies een van te voren bepaalde samenstelling, dan werd op de boven beschreven wijze een vloeistof gemaakt die iets te veel chloor bevatte, en door toevoeging van de berekende hoeveelheid zwavel op het juiste gehalte gebracht.

De zwavel werd gezuiverd door omkristalliseere uit toluol. Fijngestooten pijpzwavel werd met toluol op het waterbad verwarmd, en door een heet water trechter gefiltreerd in een bekerglas dat in ijs stond. Hierdoor scheidt de zwavel zich zeer fijn kristallijn af. Nadat de kristallen op een zuigfilter van de moederloog bevrijd waren werden ze na gewasschen met toluol, eenige uren aan de lucht uitgespreid, en door ze 2 × 24 uren in een droogstoof op 60° — 70° te verwarmen van de laatste sporen toluol ontdaan. Het verdrijven van de laatste resten van het oplosmiddel

gaat in dit geval veel gemakkelijker dan bij zwavel uit zwavelkoolstof, om deze reden verdient het omkristalliseeren uit toluol de voorkeur, ondanks de niet heel groote oplosbaarheid van zwavel in deze vloeistof. Het smeltpunt van de zoo gezuiverde zwavel was, voor de monokliene vorm 118°.8 bij stolling en bij smelting; vroegere waarnemers geven voor het smeltpunt 117°.5 tot 120°.

De analyse van chloorzwavel mengsels werd, in navolging van Aronstein en Meihuizen verricht volgens de methode van Caruis. In den gewogen buisje werd ongeveer 0.2 gram van de stof gebracht, toegesmolten en gewogen, en dit in een buis met rookend salpeterzuur ingesmolten. Bij de hoogkokende vloeistoffen werd het weegbuisje voor het insmelten geopend, bij de lager kokende na het insmelten door schudden gebroken. De buizen werden dan in een Carius oven ongeveer 4 uur op 160° tot 180° verwarmd, waarna de oxydatie afgeloopen is. Bij vloeistoffen die meer zwavel bevatten dan S_2Cl_2 is het wenschelijk, door omkeeren van de insmeltbuizen, te maken dat de vloeistof uit de weegbuisjes loopt, daar er anders licht een klompje zwavel in achterblijft.

Was alles behoorlijk geoxydeerd dan werd de inhoud van de buis in water opgenomen, de glassplinters afgefiltreerd, het salpeterzuur weggedampt en het zwavelzuur als $BaSO_4$ gepraecipiteerd en gewogen. Later werd een eenvoudiger methode gevolgd. De inhoud van de buis werd in een porceleinen schaal overgebracht, op het waterbad ingedampt totdat de reuk van salpeterzuur verdwenen was, dan nog eens met water verdund, opnieuw ingedampt, eindelijk het overblijvende zwavelzuur met kali en methyloranje

getitreerd. Dat deze methode voldoende nauwkeurig is blijkt uit het volgende. Ten eerste werd aangetoond dat men uit zwavelzuur op deze manier practisch al het salpeterzuur kan wegdampen.

20 cc. zwavelzuur, die ter neutralisatie 21.3 cc. loog noodig hadden, werden na toevoeging van 1 cc. HCl en 1 cc. HNO_3 op boven beschreven wijze ingedampt en getitreerd met dezelfde loog, er waren toen 21.25 cc. noodig. Dezelfde proef werd herhaald nadat 1 cc. HNO_3 toegevoegd was, het zwavelzuur gebruikte na indampen 21.35 cc. loog. Ook bleek, dat zwavelzuur, bij 6 uur verwarmen op een waterbad, niet merkbaar verdampte.

Voorts werd, bij een aantal analyses, het zwavelzuur, nadat het met sulfaatvrije kali getitreerd was, nog eens als $BaSO_4$ gewogen. Uit een vergelijking van de resultaten door weging en door titratie ziet men dat deze laatste bepaling gewoonlijk 0.1 tot 0.2 at % S meer geeft.

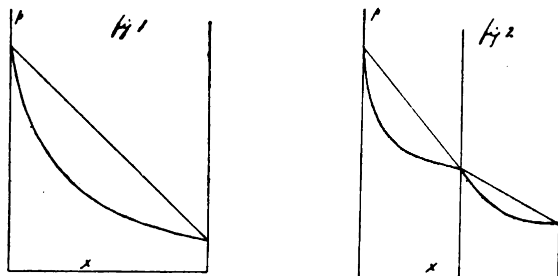
Zwavelzuur getitreerd.	$BaSO_4$ gewogen.
49.5 at % S	49.3 at % S
49.4	49.2
49.2	
49.3	
46.9	46.6
46.7	
49.5	49.3
47.8	47.6

Daar de bepaling van het chloor veel omslachtiger is dan van de zwavel, vooral volgens deze laatste manier, werden er geen chloorbepalingen gedaan maar van eenzelfde vloeistof altijd twee zwavel bepalingen, waarvan telkens het gemiddelde opgegeven wordt.

HOOFDSTUK II.

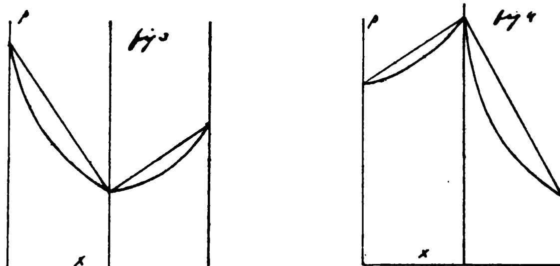
Bepaling van de dampspannings- en kookpuntslijnen van chloor tot zwavel.

Het onderzoek hiervan werd van belang geacht omdat er tot nu toe weinig kooklijnen en dampsspannings-lijnen bepaald zijn van stelsels waarin behalve de vrije componenten ook een of meer verbindingen voorkomen. Dit voorbeeld scheen in 't bizonder geschikt om na te gaan welken invloed gedeeltelijk gedissocieërde verbindingen op het beloop van deze lijnen hebben. Uit het onderzoek van Aronstein en Meihuizen was n.l. gebleken dat S_2 Cl_2 bij zijn kookpunt gedeeltelijk gedissocieërd is, en door het onderzoek van Michaëlis over de samenstelling van bij verschillende tempera-

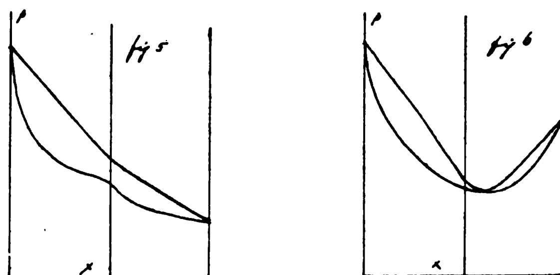


turen met chloor verzadigde chloorzwavel was het waarschijnlijk geworden dat nog een of meer verbin-

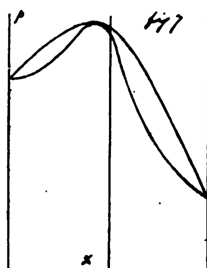
dingen tusschen chloor en chloorzwavel den vorm van de dampspannings en kooklijnen zouden wijzigen.



Zetten we de dampspanning uit als ordinaat en als abscis de samenstelling van damp en vloeistof, uitge-



drukt in atoom procenten, dan zouden, voor 't geval dat zwavel en chloor eenvoudig gemengd waren, en geen verbinding gaven, de dampspanningslijnen in 't algemeen een dergelijk beloop hebben als in fig. 1. Bij deze en volgende figg. is het eenvoudige geval voor ondersteld dat de vloeistoflijn een rechte, de damplijn een hyperbool is. De damp en vloeistoflijn zouden sterk uiteenloopen, daar de dampspanningen van chloor en zwavel zooveel verschillen. Bestond er een verbinding van de samenstelling SCl die in 't geheel



niet gedissociëerd was, dàn zou men een aaneenschakeling hebben van twee dampspanningslijnen, een voor $SCl + S$, een andere voor $SCl + Cl$. Zooals in fig. 2, 3 en 4. Het geval van fig. 2 heeft men als dampspanning van de verbinding tusschen die van de componenten inligt, 3 als de dampspanning kleiner is, 4 als ze grooter is dan die van beide componenten.

De aansluiting van de beide paren dampspanningslijnen is bij het punt dat de verbinding aangeeft een volkomen scherpe, indien geen spoor van dissociatie aanwezig is, want dan is vloeistof en damp van SCl, beide niet anders dan SCl, rechts daarvan hebben we mengsels van $SCl + S$, links $SCl + Cl$. Tusschen beide reeksen is SCl wel het aansluitingspunt, maar geen punt waar vloeiende overgang tusschen mengsels der twee reeksen plaats vindt. Dat is wel het geval zoodra er de minste spoor van dissociatie is, want dan is damp en vloeistof SCl niet meer uitsluitend SCl, maar gedeeltelijk ook S en Cl, en bevat dus ook klèine hoeveelheden van de bestanddeelen van beide reeksen. Bij een gedissociëerde verbinding vindt er dus 1° een glooiende overgang van de damp zoowel als van de vloeistoflijnen aan weerskanten van de verbinding in elkaar plaats, 2° komen de damp en vloeistof lijn bij het punt dat de verbinding aangeeft niet samen, maar vertoonen een opening. De bocht in de lijnen is flauwer en de opening grooter naarmate de verbinding meer gedissocieerd is. Men krijgt zoo de volgende typen van dampspanningslijnen fig. 5, 6 en 7. 2 gaat over in 5, 3 in 6, 4 in 7. In 6 en 7 is wel een punt waar de vloeistof- en damplijn samenkomen, maar dit is in 't algemeen niet de samenstelling van de verbinding.

De vraag welken invloed een gedeeltelijk gedissocieerde verbinding op het beloop van de kook- en dampspanningslijn speciaal deze laatste zou hebben is vroeger, vooral ook met betrekking tot de chloorzwavel verbindingen, verschillend beantwoord.

Michaëlis [15]) houdt ongeveer de volgende beschouwing. Bij een zekere temperatuur hebben de molekulen een zekere *gemiddelde* kinetische energie, en ook de atomen in het molekule, bij een zeker aantal molekulen is deze zoo groot dat het molekule uiteenvalt. De fractie van het aantal molekulen die uiteenvalt, m.a.w. de mate van dissociatie, is bepaald door de temperatuur, bij stijgende temperatuur zal deze fractie continu toenemen. Laat men dus de samenstelling varieeren dan varieert ook het kookpunt, nergens is het kookpunt constant. Hij constateerde nu deze continue verandering in samenstelling van chloorzwavel die bij verschillende temperaturen met chloor verzadigd was, en besloot uit het beloop van de lijn die de samenstelling geeft als functie van de temperatuur dat waarschijnlijk de verbinding SCl_4 aanwezig was, ofschoon hij het niet zeker bewezen achtte.

Uit den vorm van zijn lijn (lijn 7 fig. 15 pag. 42) blijkt m.i. echter niet dat er een verbinding SCl_4 bestaat, voor een oplossing van Cl_2 in S_2 Cl_2 zou men kwalitatief hetzelfde gekregen hebben. Wel is het waar dat de continue verandering van kookpunt of dampspanning niet bewijst dat er geen verbinding is. Zooals Michaëlis ook in zijn leerboek opmerkt.

Isambert [15b]) meende dat, wanneer er een verbinding optrad, de dampspanning over een zeker samenstellingstrajekt constant moest zijn, m.a.w. dat de wet van Debray en Wiedemann ook hier zou gelden.

Hij vond een voortdurende afname van de dampspanning van chloorhoudende chloorzwavel wanneer hij successieve hoeveelheden chloor er uitverdreef, en beschouwde daarom de vloeistoffen S_2Cl_2 + Cl_2 als mengsels. Vergl. de kritiek van Bakhuis Roozeboom over dit onderwerp. Rec. IV 1885, p. 355.

Laatstgenoemde bewees experimenteel door het onderzoek van NH_4 Br. + NH_3 Rec. IV p 316. wat later ook door toepassing van de phasenregel duidelijk werd, dat het al of niet constant zijn van de druk er niet van afhangt of er al of geen vaste of vloeibare verbindingen aanwezig zijn, maar uitsluitend van het aantal phasen in verband met het aantal componenten. Bij een stelsel van twee componenten is bij gegeven temperatuur de druk constant als er drie phasen optreden, dus bijv. damp, vloeistof en vaste stof, damp naast twee vloeistoffen, damp naast twee vaste stoffen. Het is niet noodig dat deze verbindingen zijn, het kunnen, zooals bij Pd + H, vaste oplossingen zijn. Dat men nu juist de wet van Debray en Wiedemann bij vaste stoffen geconstateerd heeft ligt daaraan dat vaste verbindingen gewoonlijk niet met hun componenten mengbaar zijn, zoodat het uitdrijven van een van de componenten meteen het optreden van een nieuwe phase ten gevolge heeft. Was bijv. $CaCO_3$ in vasten toestand mengbaar met CaO, dan zou er geen constante koolzuurspanning zijn, men had dan volkomen hetzelfde geval als damp naast vloeistof van een stelsel van twee componenten die een dissocieerbare verbinding vormen.

We weten nu dat de aanwezigheid van een gedissocieerde verbinding zich niet daardoor openbaart dat

de druk ergens constant blijft, maar door de in fig. 5—7 aangegeven eigenaardige verandering vorm van de dampspanningslijnen. Het met fig. 5 overeenkomende geval is mathematisch afgeleid door van Laar. Zeitschr. phys. chem. 1904.

Aan de hand hiervan nu bestond het vooruitzicht te kunnen uitmaken of er verbindingen tusschen chloor en chloorzwavel aanwezig zijn al of niet, zooals blijken zal is het resultaat van de bepalingen dan ook ondubbelzinnig. Wat van de dampspanningslijnen gezegd is geldt in hoofdzaak ook van de kooklijnen, alleen worden hier de verschijnselen ingewikkelder. In 't eerste geval toch, waar voor verschillende mengsels de temperatuur gelijk is, maar de druk verschillend, kunnen we wel aannemen dat in den vloeistof toestand en ook in den damp wanneer bij dissociatie het aantal molekulen niet verandert, de dissociatie voor verschillende mengsels gelijk is, terwijl bij de kooklijnen, waarbij we een vloeistof van een andere samenstelling telkens bij een andere temperatuur beschouwen, de dissociatie hier door zeer verschillend kan zijn, tenzij het warmte effekt bij de ontleding zeer gering is.

IIa. *Bepaling van de dampspanningslijnen en dampsamenstellingen.*

Voor de bepaling van de dampspanningen werd de statische methode gekozen, daar volgens de dynamische methode, het bepalen van de druk waarbij een vloeistof bij gegeven temperatuur kookt, wegens de optredende kookvertraging, geen goede resultaten te verwachten waren.

In navolging van Isambert [15b]) die enkele kwalita-

tieve proeven over de afhankelijkheid van dampspanning en samenstelling van chloorhoudende chloorzwavel gedaan had, meende ik een toestelletje te kunnen gebruiken dat bestond uit een kolfje, aangesmolten aan een manometer die met kwik gevuld was, dat tegen de inwerking van de chloorzwavel beschut werd door een laagje zwavelzuur. Het kolfje werd met een vloeistof van bekende samenstelling gevuld, [1]) afgekoeld tot —80°, met een kwikluchtpomp geëvacueerd en dichtgesmolten, dan in een bad van constante temperatuur gebracht, en de manometer afgelezen. Deze manier van werken bleek echter spoedig onbruikbaar te zijn, de dampspanning bereikte geen constante waarde, maar bleef voortdurend toenemen, wat een gevolg was van de inwerking van chloorzwaveldamp op zwavelzuur, deze samen ontwikkelen, zooals door een aparte proef bevestigd werd, groote hoeveelheden zoutzuurdamp. Een andere vloeistof die het kwik beschutte kon niet gevonden worden, de vloeistoffen die niet met chloorzwavel inwerkten losten dit zoo sterk op, dat het kwik spoedig aangetast werd.

Om aan deze bezwaren te ontkomen werd het volgende toestelletje verzonnen. (fig. 8).

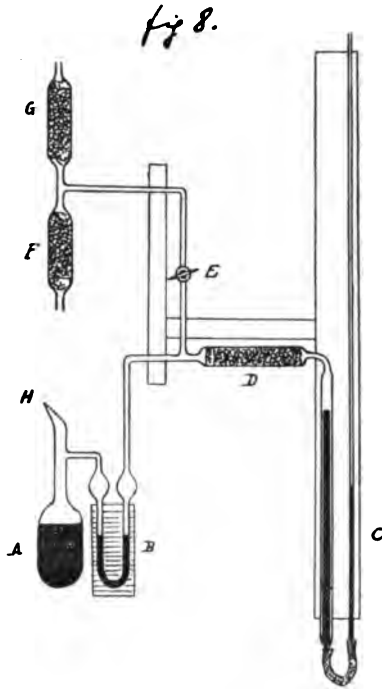
Aan het kolfje A is een U buis B verbonden, en deze, door een met natron kalk gevulde buis D aan een manometer C. Tusschen B en D is een zijbuis aangesmolten, waarin zich een kraan E bevindt, het verlengde hiervan eindigt in twee met chloorcalcium

---

[1]) De gebruikte vloeistoffen, hadden na de bereiding uit $S_2Cl_2+Cl_2$ minstens twee dagen bij gewone temperatuur gestaan, wat, zooals later blijken zal, noodig was om een definitieve evenwichtstoestand in de vloeistof te verkrijgen. Wanneer het tegendeel niet vermeld is worden in 't vervolg altijd dèze oude vloeistoffen bedoeld.

gevulde buizen F en G. F is recht boven H geplaatst.

Voor de proef werd het kolfje A, dat van boven open was, gevuld met een vloeistof van bekende samenstelling, en het boveneind van A met F verbonden. Dan werd, door het heele toestel bijna horizontaal te houden, een deel van de vloeistof in A overgebracht in B, zoodat de U buis half gevuld was. Nadat het toestel weer overeind gezet was werden het kolfje A en de U buis B te gelijk in een bad van — 80° geplaatst. (Om een klein vat te kunnen gebruiken waren A en B niet, zooals in de teekening in een vlak geplaatst, maar zoo, dat de beenen van de U-buis met het kolfje een driehoek vormden.) Dan werd G met een kwikluchtpomp verbonden, die, om het kwik niet door chloor en chloorzwaveldamp te verontreinigen voorzien was van een absorptie apparaat met natronkalk, en nu, terwijl de kraan E geopend was, het geheele toestel geëvacueerd. De lucht werd dus aan beide kanten van de vloeistof in de U buis tegelijk weggezogen. Was alle lucht verwijderd dan werd de kraan E dichtgedraaid en het kolfje bij H



afgesmolten. Dan werden A en B langzaam verwarmd. Naarmate de dampspanning toenam steeg de vloeistof in het rechter been van B, door de kraan E voorzichtig te openen werd wat lucht toegelaten, zoodat de vloeistof in beide beenen van de U buis weer ongeveer op gelijke hoogte kwam. Was de temp. zoodoende tot — 20° gestegen, dan werd het kolfje eenigen tijd daarop gehouden, en de dampspanning gemeten door den stand van de manometer af te lezen, den barometerstand, en den stand van de vloeistof in B, waarvoor een glazen schaal achter de U buis aangebracht was. Waren de vloeistofzuilen in beide beenen niet gelijk dan kon, daar het s g. van de vloeistof bekend was, dit in rekening gebracht worden.

De dampspanning is nu gelijk aan den barometerstand vermeerderd of verminderd met het hoogte verschil van de kwikzuilen in de manometer, wanneer de vloeistofspiegels in B gelijk zijn, Zijn ze niet gelijk dan moet er een kleine correctie bij opgeteld of afgetrokken worden. Op deze manier wordt dus bereikt dat het kwik van de manometer niet in aanraking is met de damp van de vloeistof zelf, maar met lucht, er kan wel is waar wat damp door diffusie van B in de verbindingsbuis met D komen, waarvoor trouwens, om dit zooveel mogelijk te vermijden een capillair genomen was, maar de damp die nog in D mocht komen wordt door de natronkalk geabsorbeerd, zoodat tusschen D en het kwik alleen lucht aanwezig is. De kwikspiegel was dan ook na de heele reeks proeven volkomen zuiver gebleven. Was de dampspanning bij — 20° bepaald dan werd A voorzichtig tot 0° verwarmd, terwijl van tijd tot tijd door E weer lucht-toegelaten werd. Daarna werd A eenigen tijd op 0°

gehouden, en de dampspanning gemeten, evenzoo werd de dampspanning bij + 20°, 40°, 60° en 85° bepaald, wanneer de druk niet te groot werd. Was de druk grooter dan 1 atmosfeer dan werd G van boven gesloten, en F met een perspomp verbonden, en de lucht door E in het toestel geperst. De kraan E was van een monteur voorzien om te beletten dat zij bij groote drukkingen er uit sprong. Was de dampspannings bepaling afgeloopen dan werd H weer afgekoeld tot — 80° geopend, en de vloeistof geanalyseerd, daar bij het leegpompen misschien zooveel damp weggezogen kon zijn dat de samenstelling van de vloeistof er door veranderde. Gewoonlijk was het verschil in samenstelling voor en na de proef zeer klein, 0.1 tot 0.2 at % S.

Bij de uitvoering van de bepalingen bleek dat wanneer de vloeistof op constante temperatuur gehouden werd, de dampspanning nog geruimen tijd bleef toenemen. Soms was deze toename grooter, soms kleiner, een enkele maal was de dampspanning spoedig constant. Het komt mij waarschijnlijk voor dat dit zijn oorzaak heeft in het binnendringen van vochtige lucht, ofschoon ik gemeend had bij het vullen dit zooveel mogelijk te vermijden, die naderhand met de chloorzwavel SO_2 en HCl zou kunnen ontwikkelen.

Om hieraan zooveel mogelijk te ontgaan werd na vulling het kolfje A onder verwarming leeggezogen om de vochtige lucht te verwijderen. Dit bleek echter niet voldoende te helpen. Daar het zwaartepunt van het onderzoek echter in andere richting gezocht werd heb ik niet nader onderzocht of op eenige andere wijze scherpere gegevens verkregen konden worden.

Zoodoende kunnen de gevonden dampspanningen

geen aanspraak maken op groote nauwkeurigheid; een gelukkige omstandigheid is dat de dampspanning van vloeistoffen van verschillende samenstelling zeer veel verschilt, van 3½ atmosfeer voor Chloor tot enkele cM. voor S_2Cl_2 bij 0°.

Ondanks betrekkelijk groote fouten *) zal dus het algemeene beloop van de lijn $p = f(X_1)$ wel voldoende worden aangegeven.

DAMPSPANNING, IN CM KWIK.

Samenstelling in at % S.	t=-20°	t=0°	t = 20°	t = 40°	t = 60°	t = 85°
0.0 **)	140	278	503	874	1414	2390
25.5	48	95	173	—	—	—
29.9	25	51	97	168	—	—
32.5	12	26	55	110	195	—
34.6	9	19	40	—	—	—
39.8	4	9	20	39	74	144
45.1	2.5	6	12	22	40	76
49.7	—	2	4	6	10	21

In fig. 9 zijn de dampspanningen uitgezet als functie der samenstelling, voor verschillende temperaturen,

---

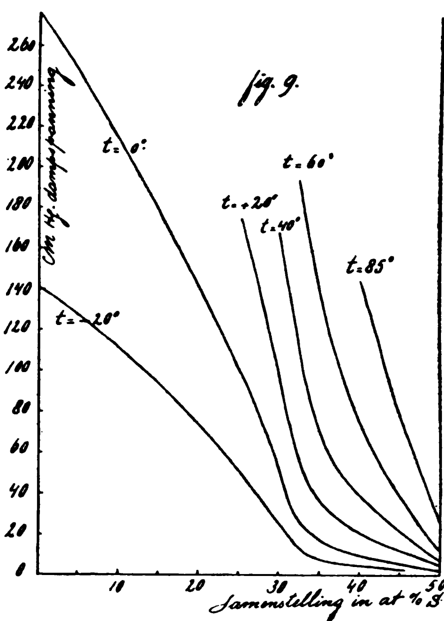
*) Om te laten zien welke ongeveer de mogelijke fouten zijn geef ik die bepalingen die achtereenvolgens met dezelfde vloeistof verricht werden.

DAMPSPANNING in CM KWIK.

Samenstelling door analyse na de proef. 45.1 at % S.	t = -20°	t = 0°	t = 20°	t = 40°	t = 60°
	2,4	5.0	10.2	19.7	36.6
	—	7.4	13.3	24.4	42.0
	2.5	6.4	11.7	22.3	39.7

**) Dit zijn de door Knietsch (Ann. 259 p. 100 (1890)) bepaalde dampspanningen van chloor.

men ziet er uit dat de krommen in de buurt van 30 at % S een buigpunt vertoonen aan de kant van het chloor keeren ze hun holle kant naar onder, aan de kant van S_2Cl_2 hun bolle kant. Dit is bij de lijnen voor — 20° en 0° duidelijk, bij die voor + 20° minder, de lijnen van hooger temp. zijn niet ver genoeg voort gezet om dit te kunnen beoordeelen.



Bepalingen van de dampsamenstellingen.

Voor een volledig overzicht van het p X diagram was het noodig, na de bepaling van de dampspanning als functie van de vloeistofsamenstelling, nog het verband tusschen damp- en vloeistof samenstelling na te gaan, m. a. w. de samenstelling van de damp te bepalen die coexsisteert met een vloeistof van gegeven samenstelling. Ook Ruff en Fischer hebben dit gedaan, door lucht te leiden door chloorzwavelmengsels van verschillende samenstelling, en de meegevoerde damp te analyseeren. Ze merken daarbij op dat, wanneer

het luchtdoorvoeren onafgebroken voortgezet wordt, de dampsamenstelling aan het einde van de proef een andere is, dan wanneer men een vloëistof van dezelfde brutosamenstelling die een dag aan zichzelf overgelaten is, gebruikt, in 't laatste geval vindt men een hooger chloorgehalte dan in 't eerste.

Ze verklaren dit mijnsinziens terecht door aan te nemen dat er in deze vloeistoffen 3 molekuulsoorten voorkomen, n.l. S_2Cl_2 SCl_2 en Cl_2. Nu zal in 't algemeen het gehalte aan deze drie mol.soorten van damp en vloeistof verschillend zijn, waarschijnlijk zoodanig verschillend dat bij het wegvoeren van de damp er zooveel Cl_2 aan de vloeistof onttrokken wordt, dat deze rijker wordt aan SCl_2 dan overeenkomt met den innerlijken evenwichtstoestand. Om dit ovenwicht te herstellen moet een deel v/h SCl_2 zich splitsen in S_2 Cl_2 en Cl_2; gaat dit evensnel als het wegvoeren van het Cl_2 dan is dit in de dampsamenstelling niet merkbaar, gaat het uiteenvallen van SCl_2 echter langzaam dan zal het maken dat de damp die men krijgt als er eenige tijd lucht doorgevoerd is, chloorarmer is. dan de eerst verkregen damp.

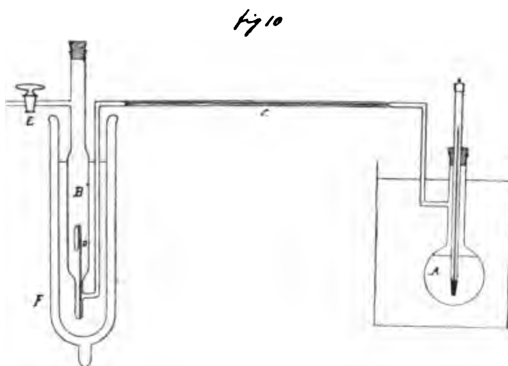
Men verkrijgt zoodoende bij onafgebroken luchtdoorvoeren een damp, waarin de hoeveelheid S_2Cl_2,Cl_2 en SCl_2 (aangenomen dat er slechts een verb. tusschen S_2Cl_2 en Cl_2 gevormd is), in een willekeurige verhouding aanwezig zijn, welke verhouding bepaald wordt door de snelheid waarmee de damp weggevoerd wordt, het verschil in damp en vloeistofsamenstelling, en de snelheid waarmee het evenwicht zich herstelt. In deze damp zijn S_2 Cl_2, Cl_2 en SCl_2 niet met elkaar in evenwicht, want dit evenwicht bestaat alleen in die damp die coëxsisteert met de vloeistof waarin S_2 Cl_2, Cl_2 en

SCl_2 in evenwicht zijn. Nu is het ons te doen om de samenstelling van den damp, die in innerlijk evenwicht is, omdat we ook de dampspanning bepaald hebben van de vloeistoffen die in innerlijk evenwicht zijn, en we alleen van deze evenwichts-vloeistof en damp weten dat ze bij elkaar hooren. De bepaling moet dus zoo uitgevoerd worden dat men van een vloeistof die in innerlijk evenwicht is zoo weinig damp wegvoert dat noch de bruto samenstelling noch de innerlijke samenstelling verandert. m. a. w. de vloeistof steeds in evenwicht blijft in zich zelf en met de damp, en dus ook de damp in zich zelf in evenwicht blijft. Ruff en Fischer geven nu integendeel de waarden die men krijgt als men onafgebroken lucht door leidt, dus de brutosamenstelling van een damp die coexsisteert met een vloeistof van een bekende brutosamenstelling, maar willekeurige innerlijke samenstelling.

Ze voegen hier nog aan toe dat het isotherme verdampen van deze vloeistoffen tot een vloeistof met een minimum dampspanning voert, ze motiveeren deze bewering echter niet, en hebben m.i. geen recht dit uit hun proeven te besluiten.

In navolging van genoemde onderzoekers heb ik ook beproefd door lucht door voeren de dampsamenstelling te vinden, echter niet door de damp te leiden door $AgNO_3$ bevattend HNO_3, dan door rookend salpeterzuur, ten slotte door natronloog, omdat hierdoor de methode van analyseeren te omslachtig wordt, maar door de meegevoerde damp te condenseeren in CO_2 + alcohol. Het bleek echter dat zoodoende de damp slechts zeer onvoldoende gecondenseerd werd en met de lucht nog een groote hoeveelheid damp, nagenoeg zuiver chloor, ontweek. Daarom heb ik deze methode

spoedig laten varen voor een andere, die, ofschoon ze mij zeer voor de handliggend lijkt, toch, voor zoover ik weet, nog niet toegepast is. In het kolfje A, fig. 10 werd ± 70 gram een vloeistof van bekende samen-



stelling gebracht, A was voorzien van een thermometer, en gedompeld in een bad van constante temp. en door een capillair C verbonden met B, waarin een klein gewogen buisje van den vorm D gebracht was. Bij het begin van de proef werd de lucht uit het toestel, voor E te openen, met de zuigpomp weggezogen, en vervangen door damp van de vloeistof in A. Nu was de capillair C zoo nauw genomen dat de damp er maar zeer langzaam door stroomde, bovendien werd A geschud, zoodat de damp zich behoôrlijk in evenwicht kon stellen met de vloeistof, de thermometer in A toonde aan dat de verdamping zoo langzaam ging dat de temperatuur hoogstens 0.2° daalde. Was de lucht uit het toestel verwijderd dan werd E

gesloten, B door CO_2 + alc. tot −60° afgekoeld.[1]

De damp die zich in B bevindt wordt gecondenseerd en de damp uit A stroomt langzaam door C naar B. A werd ook bij de destillatie dikwijls geschud. De in B gecondenseerde vloeistof steeg gewoonlijk door capillaire werking in D op, of anders bij het toelaten van lucht aan het einde van de proef. Het weegbuisje werd dan uit B genomen, toegesmolten, gewogen, en op de gewone manier geanalyseerd. Op deze wijze werd door het langzame overgaan van de damp en het schudden van A gezorgd dat de damp zoo goed mogelijk met de vloeistof in evenwicht was, ook bij het vullen van D werd zoo geen fout gemaakt, de samenstelling van de overgegane vloeistof wordt niet merkbaar veranderd door de damp die in B blijft, want de spanning hiervan is bij −60° zeer gering. Zoo was het voldoende wanneer 0.3 gr. overgedestilleerd werden.

De in het kolfje blijvende vloeistof werd na de destillatie geanalyseerd, de gevonden dampsamenstelling behoort dus eigenlijk bij het gemiddelde van de samenstelling die de vloeistof in A heeft voor en na de destillatie, men kan echter zonder bezwaren hiervoor de samenstelling na destillatie nemen. Bij dampspanningen kleiner dan 1 atmosfeer werd het toestelletje gesloten door caoutchoue stoppen, bij drukken grooter dan 1 atmosfeer zou het ook te gebruiken zijn wanneer men A en B toesmolt. Het komt mij voor dat deze methode ook geschikt gemaakt kan worden om

[1] De overgegane damp werd niet verder afgekoeld dan −60° omdat er anders gevaar bestond dat SCl_4 kristalliseerde. Ruff & Fischer zeggen dat ze om dezelfde reden hun vloeistoffen niet verder dan −30° tot −35° afkoelden, ik heb echter herhaaldelijk opgemerkt dat zelfs bij een vloeistof van de samenstelling SCl_4 vrijwillige kristallisatie pas bij −65° begint.

de bepaling van een dampsamenstelling te combineeren met een statische dampspanningsbepaling. Als men nl. het kolfje A behalve met B met een manometer verbindt, dan eerst een deel van de vloeistof overdestilleert, dan B afsmelt en daarna de druk in de manometer afleest. Zoodoende kan men ontgaan aan het bezwaar dat soms de statische dampspanningsbepaling onbetrouwbaar maakt. nl. dat kleine verontreinigingen van vluchtige stoffen een groote fout in de dampspanning geven. Destilleert men nu op deze manier een deel van de vloeistof weg, dan gaan als men B maar sterk genoeg afkoelt eerst de meest vluchtge bestanddeelen over, die, als ze in kleine hoeveelheid aanwezig zijn, op de dampsamenstelling weinig invloed zullen hebben. Zoodat men voor de dampspanning na destillatie een juistere waarde vindt.

Dat deze methode van dampsamenstelling bepaling zeer goede resultaten geeft kan blijken uit de vergelijking van eenige met dezelfde vloeistof verrichte bepalingen. Voor elke destillatie was het noodig het toestel te evacueeren, daardoor werd wat damp weg gezogen, die een kleine verandering in samenstelling van de vloeistof geeft, daarom is telkens na iedere destillatie de overblijvende vloeistof geanalyseerd.

temp. bij dest.	duur v/d dest.	vloeist. samenst.	damp samenst.
1 –0°.3 tot 0°.0	20 min.	42.8 at% S	32.0 at% S
II –0°3. tot 0°.0	20 min.	43.1 at% S	32.3 at% S
III –0°.3 tot –0.2	10 min.	43.2 at% S	32.6 at% S
		gem: 43.0 at% S.	gem: 32.3 at% S.
I –0°.3 tot 0°.1	15 min.	41.6 at% S	30.3 at% S
II –0°.3 tot 0°.1	4 min.	41.6 at% S	30.5 at% S
		gem: 41.6 at% S.	gem: 30.4 at% S.

Men ziet hieruit dat kleine temperatuurs verschillen van 0°.1 of 0°.2 geen merkbare invloed op de damp samenstelling hebben, ook dat de destillatie langzaam genoeg gaat om een behoorlijke in evenwichtstelling van damp en vloeistof te verzekeren, want bij een destillatie die 15 min. duurde, waarbij 0.3 gr. overging, en eene die 4 min. duurde, waarbij 0.4 gr. overging, vindt men dezelfde dampsamenstelling.

In het volgende lijstje vindt men de gevonden waarden vereenigd, deze zijn de gemiddelden van minstens twee goed overeenstemmmende bepalingen:

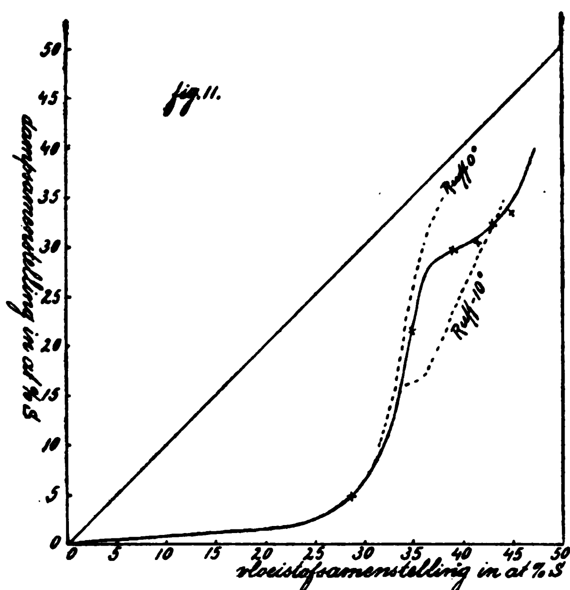
t = 0°

samenstelling in at % S.

vloeistof	damp
28.7	4.7
34.9	21.6
39.9	29.8
41.6	30.4
43.0	32.3
45.2	33.3

De onderlinge overeenstemming tusschen de bepalingen die achtereenvolgens met dezelfde vloeistof verricht werden is zoo goed, dat het te verwachten was dat men gemakkelijk een kromme zou kunnen trekken die door al deze gemiddelde punten gaat. Toch zijn er geringe verschillen; als men een vloeiende kromme teekent liggen sommige punten even rechts andere even links. De afwijkingen zijn echter klein. In fig. 11 heb ik de dampsamenstelling uitgezet als functie van de vloeistof-samenstelling Men ziet er uit dat vloeistoffen van 0 tot 25 at % S een damp geven die bijna uitsluitend chloor is, dat bij vloeistoffen van 25 tot 35 at % S het zwavelgehalte van de damp zeer sterk gaat toenemen, en dat de lijn in de buurt van 37 at % S een zeer duidelijke bocht heeft. Ter vergelijking heb ik de door Ruff gevonden lijn voor 0° er bij geteekend, tot vloeistoffen van 35 at % S verschilt

deze weinig van de mijne, bij hooger zwavelgehalte echter veel, wat wel aan Ruff's onjuiste manier van werken zal liggen, hij zegt ook dat bij vloeistoffen

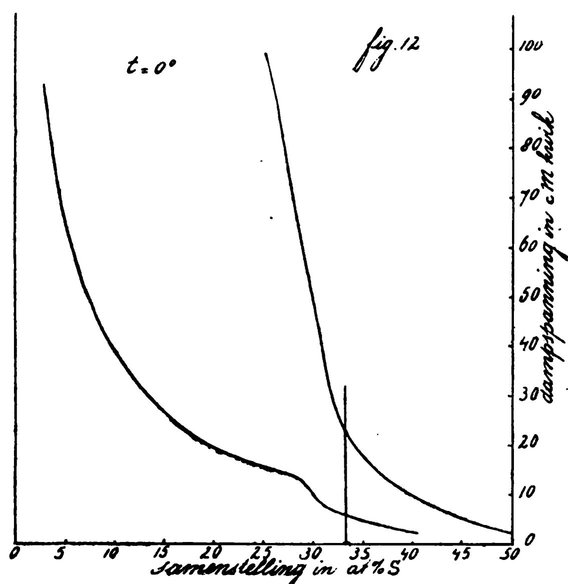


van hoog zwavelgehalte het verschil in dampsamenstelling bij het luchtdoorvoeren aan 't begin en aan 't einde van de proef het grootst is. Ook de lijn die Ruff voor $-10°$ gevonden heeft heb ik in fig. 11 geteekend, deze is natuurlijk niet met de mijne te vergelijken.

De beteekenis van het verband tusschen damp- en vloeistof samenstelling zien we beter wanneer we de dampspanningslijn van de vloeistof teekenen en de met die vloeistoffen bij verschillende drukkingen coëxsisteerende dampen. (Vergl. fig. 12.)

We zien dat, terwijl de vloeistoflijn een regelmatige

vorm heeft, de damplijn een zeer duidelijke inbuiging vertoont, het midden van deze insnoering ligt vrijwel bij 33 at % S. Nu zou, wanneer we alleen met mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2 te doen hadden, ook de damplijn een regelmatigen vorm moeten hebben, (dat vloeistoffen



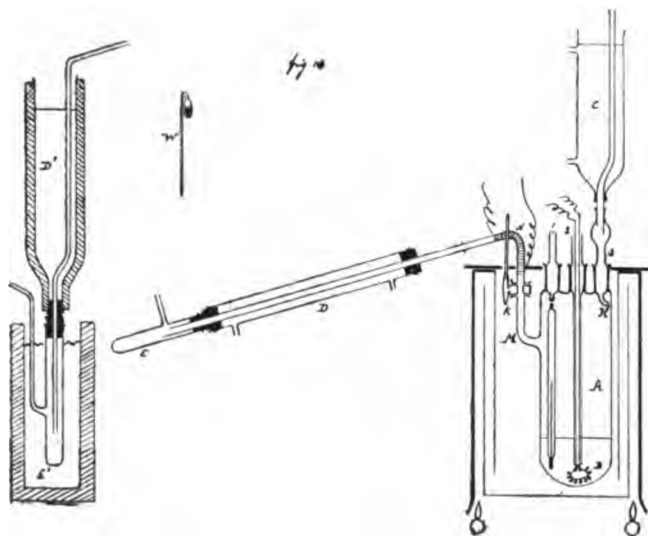
$S_2Cl_2 + Cl_2$, die eenige dagen oud zijn stellig geen mengsels zijn zal later nog op verschillende manieren blijken), deze onregelmatigheid is niet anders te verklaren dan door het bestaan van een of meer verbindingen aan te nemen; dat het midden van de insnoering van de dampspanningslijnen bij 33 at % S ligt bewijst dat de aanwezige verbinding ontwijfelbaar SCl_2 is, waarbij nog wel een geringe hoeveelheid van een andere verbinding aanwezig kan zijn. Dat de opening tusschen beide lijnen bij SCl_2 vrij wijd is, wijst er op dat SCl_2 bij 0° voor een niet onbelangrijk deel gedissocieerd is,

was het in 't geheel niet gedissocieerd, dan moesten de damp en vloeistoflijn bij het punt van de verbinding samenkomen.

(Vergl. van Laar t.a.p. pag. 131 en fig. 2 en 5 pag. 14.

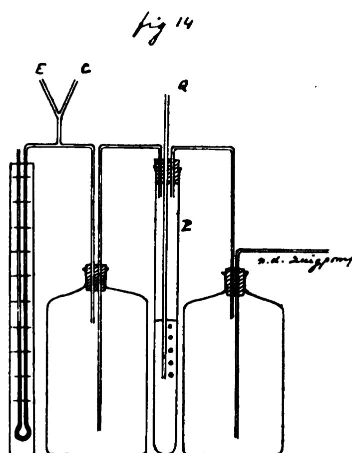
II. B. De kooklijnen van chloor tot zwavel.

Om nu het beloop van de kooklijnen experimenteel na te gaan werd een toestelletje gebruikt dat in principe hetzelfde is als dat van Zawidski (Z. phys. chem 35) en Hollmann (Z. phys. chem. 43). waarmee genoemde onderzoekers bevredigende resultaten verkregen. Een uitvoerige beschrijving van verschil-



lende kookpuntsapparaten en beschouwingen over hun bruikbaarheid geeft Kohnstamm. Dissertatie Amsterdam. In fig. 13 is A een cylindervormig vat waaraan een zijbuis M met kraan K aan-

gesmolten is. Het vat heeft drie halzen, waarin drie slijpstukken passen. Het eerste slijpstuk heeft een oogje. waaraan een Anschütz thermometer, verdeeld in $^1/_5{}^\circ$ gehangen wordt. Door het tweede loopen twee platinadraden waaraan aan het ondereinde een dunne platina spiraal B bevestigd is, die door een elektrische stroom verwarmd wordt. Het derde slijpstuk draagt den stijgkoeler C en eindigt van onderen in een schuin afgeslepen, omgebogen buisje H, dat zoo geplaatst is dat de gecondenseerde damp langs de wand van het kookvat naar beneden loopt. De zijbuis met kraan is omgebogen, en verbonden met den koeler D of D', de gecondenseerde damp wordt opgevangen in een buisje E of E'. De bocht N kan door middel van een erom heen gewonden manganine draad elektrisch verwarmd worden. Om te zorgen dat de druk in de toestel bij verschillende barometerstand ongeveer gelijk was, werd het verbonden met de in fig. 14 afgebeelde inrichting. De glazen buis P was gevuld met paraffine olie en daarin was Q zoo geplaatst dat het gewicht van de paraffineolie-zuil, gerekend van de onderste opening van Q tot het oppervlak van de vloeistof overeenkwam met den barometerstand — 740 mM. P was verbonden met een zuigpomp, met een groote flesch ertus-



temperatuur van $-60°$ gebeurde dit nog niet, terwijl de condensatie dan toch voldoende is. Bij deze methode van kookpuntsbepaling wordt de oververhitting door inwendige elektrische verwarming voldoende opgeheven, en daar de damp in het kookvat en in de zijbuis niet beneden het kookpunt van de vloeistof waarmee hij coexsisteert wordt afgekoeld, bestaat er geen gevaar dat men, doordat de damp gefractioneerd wordt, een te groot chloorgehalte vindt. Een mogelijke fout is echter dat door de plaatselijke sterke verhitting van de vloeistof door de platinaspiraal, de damp niet volkomen in evenwicht is met de vloeistof, wat echter wel grootendeels gecorrigeerd zal worden door dat de damp langen tijd in het kookvat blijft dat slechts enkele graden boven het kookpunt verwarmd is.

Ter verduidelijking zal ik een paar bepalingen in bizonderheden beschrijven.

In een praeparatenbuis werd 92.23 gr. chloorzwavel die 47.9 % S bevatte en 2.86 gr. zwavel samengebracht, de samenstelling van de vloeistof was dus 52.1 at % S. Deze vloeistof werd in het kookvat gebracht, en dit in een oliebad geplaatst. De barometerstand was 741.2 mm. in den drukregelaar werd een zuil paraffine olie S.g = 0.870 gebracht, van 150 mm. de druk in het toestelletje werd dus, als de zuigpomp in werking gezet werd $741.2 - \frac{150}{13.6} \times 0.870 = 739$ mm. kwik. Het buitenbad werd nu verwarmd, en ook de platinaspiraal, totdat de vloeistof kookte, en door verandering van de temperatuur van het buitenbad en de sterkte van den stroom die de platinaspiraal verwarmde werd nagegaan welken invloed deze op het kookpunt hadden.

temp. v/h buitenbad.	Kookpunt.	Stroomsterkte.
139°.0	138°.4	0.5 amp.
139°.5	138°.4	1.0 „
139°.5	138°.8	0.3 „
140°.0	138°.4	0.8 „

Het buitenbad kan dus een temperatuur hebben die 1 à 1½ graad hooger is dan die van de kokende vloeistof, zonder dat dit invloed op het kookpunt heeft, wanneer de stroomsterkte 0.5 tot 1.0 amp. bedraagt. Bij kleinere stroomsterkte, 0.3 amp. treedt er een geringe oververhitting op.

Toen de vloeistof 10 min. lang constant bij 138°.4 gekookt had werd de kraan in de zijbuis geopend en ongeveer 1½ CC vloeistof afgedestilleerd. Voor de samenstelling werd gevonden:

0.2661 gr. gaven 0.9129 gr. $BaSO_4$ = 49.60 at % S.
0.2167 gr. gaven 0.7447 „ „ = 49.67 at % S.
gem. 49.6 at % S.

In een praeparaten buis werd 26.27 gr. chloorzwavel die 49.5 at. % S bevatte en 52.07 gr. chloor bij elkaar gebracht, wat een vloeistof van 17.1 at % S geeft.

Het kookvat werd afgekoeld tot −25°, en nadat de vloeistof in de buis tot −50° was afgekoeld, deze in het kookvat overgegoten.

De vloeistof kookte bij −16°.4, de temperatuur van het buitenbad was −15°.5, de stroomsterkte 0.8 amp. De koelers werden met koolzuur en alcohol op −80° gebracht. De analyse van de overgegane vloeistof gaf:

0,2056 gr. omgezet in zwavelzuur, gebruikten 0.33 CC 0.2935 n loog = 0.76 at % S[1].

schen die als windketel dienst deed, om onregelmatigheden in het zuigen op te heffen.

Evenzoo was P aan den anderen kant op dezelfde manier met een manometer verbonden, en met een T stuk, welks openingen met den stijgkoeler C en den ontvanger E verbonden werden. Werd nu de zuigpomp in werking gesteld dan verminderde de druk in het kookpuntstoestelletje totdat ze 740 mM. geworden was. Kleine kon de druk niet worden daar dan de lucht door Q toestroomde.

De manier van werken was nu de volgende: In het kookvat A, waarvan de kraan K voorloopig gesloten was, werd ongeveer 50 CC van een vloeistof van bekende samenstelling gebracht, en dit tot aan de halzen in een vloeistofbad gebracht, wanneer het kookpunt beneden 150° lag, in een dubbelwandig luchtbad, voorzien van micavensters en van binnen elektrisch verlicht, wanneer de vloeistoffen hooger kookten.

Lag het kookpunt beneden de temperatuur van de omgeving dan werd het kookvat in een glas met alcohol geplaatst, die door vast koolzuur op de gewenschte temperatuur werd afgekoeld.

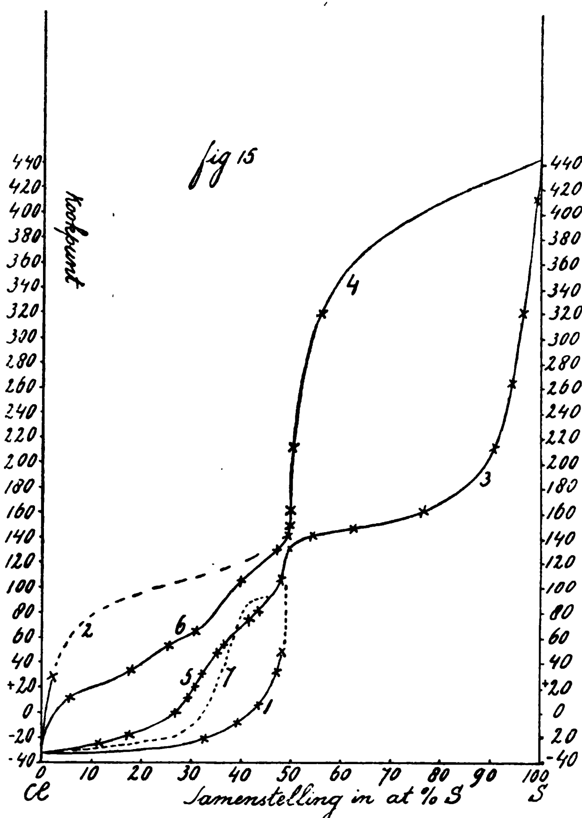
Dan werd de stijgkoeler gevuld met water, ijs of alcohol en vast koolzuur, naargelang van het kookpunt. Bij — 80° konden zelfs de laagst kokende vloeistoffen behoorlijk gecondenseerd worden. Dan werd het bad waarin het kookvat geplaatst was, verwarmd, en later ook de platinaspiraal B. Wanneer de vloeistof kookte werd de temperatuur van het buitenbad zoo geregeld dat ze 1 à 2 graden boven het kookpunt bleef, en als het kookpunt constant bleek te zijn, onafhankelijk voor kleine veranderingen in de tempera-

tuur van het buitenbad en de sterkte van de stroom die de platinaspiraal verwarmde werd de damp opgevangen. Hiertoe werd eerst de manganinedraad om de bocht van de zijbuis verwarmd, dan de kraan K geopend en de damp overgedestilleerd. Het koelen geschiedde bij vloeistoffen die boven 100° kookten door middel van den koeler D, met water. Het destillaat werd in E opgevangen en in weegbuisjes overgepipeteerd. Bij lager kokende vloeistoffen werd de koeler D^1 gebruikt die gevuld was met alcohol en vast koolzuur, de overgegane vloeistof druppelde in E^1 dat tot boven toe in vast koolzuur stond. Daarna werd E^1, terwijl het voortdurend door vast koolzuur omgeven bleef, losgemaakt, een gewogen buisje van den vorm W er in gebracht, de lucht uit E gedeeltelijk weggezogen en weer toegelaten, waardoor het weegbuisje zich gedeeltelijk met vloeistof vulde. Dan werd het er snel uitgenomen, en terwijl het reservoir door vast koolzuur omgeven was, dichtgesmolten, gewogen, en op de gewone manier geanalyseerd. Een mogelijke fout bij deze manier van werken kon daarin bestaan dat men met de lucht zooveel damp wegzoog dat de samenstelling van de vloeistof er merkbaar door veranderde. Dat dit niet het geval was bleek doordat meerdere buisjes die achtereenvolgens gevuld werden, bij de analyse practisch hetzelfde resultaat gaven.

n.l.	I.	32.2	31.9	32.4	at % S′
	II.	25.6	25.5		at % S′

Wanneer de samenstelling van het destillaat weinig van SCl_4 verschilde, kon het condenseeren niet plaats vinden door alcohol met overmaat vast koolzuur, daar er dan SCl_4 in den koeler uitkristalliseerde, bij een

In fig. 15 zijn deze lijnen in teekening gebracht, 3 en 5 geven het kookpunt als functie van de vloeistofsamenstelling voor oude, verbonden vloeistoffen,



4 en 6 de bijbehoorende dampen. 1 geeft de kookpunten van verschgemaakte mengsels van $S_2 + Cl_2$ 2 de dampen die deze vloeistoffen geven.

Het gestippelde deel hiervan is niet bepaald, 7 is de lijn die Michaëlis gevonden heeft door chloorzwavel bij verschillende temp. met chloor te verzadigen, deze vloeistoffen eenigen tijd bij hooger temperatuur te laten

staan en ze te analyseeren. Hij bepaalde dus de samenstelling van een vloeistof die bij gegeven temperatuur een dampsspanning van een atmosfeer heeft, wat op hetzelfde neer komt als de bepaling van het kookpunt van een vloeistof van gegeven samenstelling.

De getallen van Michaïlis zijn de volgende.

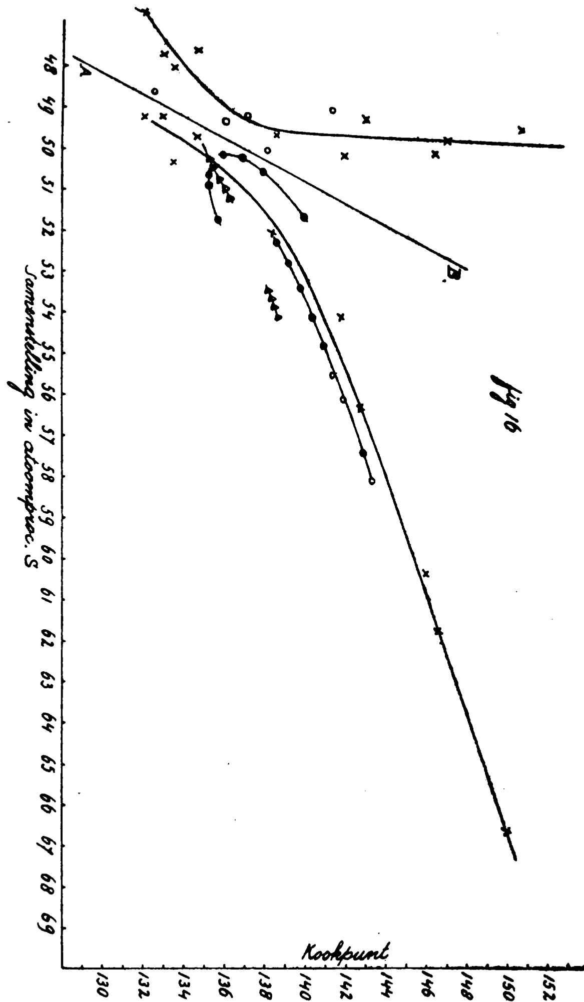
temp.	samenst.	temp.	samenst.
−22°	20.0 at % S	50°	37.6 at % S
−15°	27.9	65	39.1
−10	29.9	85	41.2
−7	30.5	100	46.9
−2	31.9	110	48.1
+6.2	33.1	120	49.3
20	34.6	130	50.2
30	35.6		

Om te laten zien in hoeverre mijn bepalingen onderling overstemmen en om ze gemakkelijk met de resultaten van anderen te kunnen vergelijken heb ik in fig. 16 de gevonden kookpunten voor vloeistoffen van 49 tot 67 at % S en de dampsamenstellingen op grootere schaal uitgezet.

Om de damp en vloeistofpunten uit elkaar te kunnen houden is de rechte AB getrokken, links daarvan liggen de damppunten, rechts de vloeistofpunten.

Men ziet daaruit dat de door mij bepaalde kookpunten (aangeduid door ×) vrij ver uiteenliggen, bij de zwavelrijkere vloeistoffen is het verschil minder. De dampsamenstellingen liggen zoo onregelmatig verdeeld dat het onmogelijk is door al deze punten een lijn te trekken. Daarom werd van de bij bepaling 13, 14, 15 en 16 (tabel I) gevonden vloeistofsamenstellingen, kookpunten en dampsamenstellingen het gemiddelde genomen, evenzoo van 17, 18, 19, en van 20, 21, 22 en door deze drie punten paren de gemiddelde kookpunts kromme getrokken.

De afzonderlijke bepalingen vertoonen dan afwijkingen van deze gemiddelde kromme, die ongeveer een graad



bedragen in kookpunt, en ½ at % in samenstelling.

De met ° aangeduide punten zijn door Aronstein en Meihuizen[21]) gevonden bij hun bepalingen van

kookpuntsverhooging van chloorzwavel door opgeloste zwavel. De punten die bij een zelfde proef, door successieve toevoeging van bekende hoeveelheden zwavel verkregen werden, zijn door een lijn vereenigd, deze liggen ook goed in een lijn. De lijnen voor verschillende reeksen van waarnemingen loopen echter sterk uiteen. De punten die Orndorff en Terrasse [20]) bepaald hebben, aangeduid door △, liggen goed in een lijn, hun lijn valt echter noch met de mijne, noch met die van Aronstein en Meihuizen samen.

De beide laatste onderzoekers hebben ook enkele dampsamenstellingen bepaald door eenvoudig te destilleeren, hun waarden liggen zeer ver van de gemiddelde kromme. Terloops zij over deze molekulairgewichtsbepalingen van Aronstein en Meihuizen en Orndorff en Terrasse opgemerkt, (ik hoop hierop later terug te komen) dat wanneer het oplosmiddel voor een gedeelte gedissocieerd is en de opgeloste stof een van de dissociatie produkten is, men niet volgens de gewone formule van de kookpuntsverhooging, het molekulair gewicht bij oneindige verdunning kan vinden, maar dat men integendeel het molekulair gewicht bij een zoo groot mogelijke concentratie moet nemen, (waarbij men natuurlijk binnen de grenzen moet blijven van de geldigheid van de wetten van verdunde oplossingen) en dan niet de totale kookpuntsverhooging moet deelen door de totale hoeveelheid van de opgeloste stof, maar de kookpuntsverhooging die de toevoeging van een kleine hoeveelheid van de stof aan een reeds geconcentreerde oplossing, veroorzaakt, gedeeld door deze laatste toegevoegde hoeveelheid. Dit deden ook Orndorff en Terrasse, zonder echter een juist begrip van den invloed van de dissociatie te hebben, die hun waar-

schijnlijk ook onbekend was, want tenslotte extrapoleeren ze tot het molekulair gewicht bij oneindige verdunning, en houden dit voor de juiste waarde. Zoo vinden Orndorff en Terrasse voor het molekulair gewicht van de zwavel 61.9. Aronstein en Meihuizen 8 tot 148. Berekent men het molekulair gewicht bij de grootste concentratie dan geven de proeven van de eersten $S_{4.4}$ van de tweeden $S_{4.5}$ mijn bepalingen $S_{8.3}$. Ik geloof echter dat in dit laatste geval de concentratie te groot is (62 tot 66 at % S) om nog de wetten van de verdunde oplossing toe te passen, zoodat ik aan deze gevonden molekuulgrootte geen waarde hecht. Opmerking verdient nog, dat zooals ook Aronstein en Meihuizen waarnamen, een oplossing van zwavel in S_2Cl_2, bij verhitting tot 160°—170° een verandering ondergaat, zoodat bijv. een oplossing die oorspronkelijk bij 30° verzadigd was aan rhombische zwavel, bij afkoeling geen zwavel afzet, maar in tegendeel bij 15° nog rhombische zwavel oplost. De rhombische zwavel is dus blijkbaar verdwenen, heeft dus of met S_2Cl_2 een hoogere zwavel verbinding gevormd, of is in een, ook in vloeibaren toestand andere, modificatie overgegaan. De kooklijn van S_2Cl_2 tot S moeten we dus opvatten als eene voor S_2Cl_2 met twee zwavel modificaties in een zekere verhouding, of van één zwavelvorm, met S_2Cl_2 en nog een hoogere zwavelverbinding.

De opening die de kooklijnen bij S_2Cl_2 vertoonen, en de vloeiende overgang van de lijnen voor SCl + S en SCl + Cl bewijzen, dat S_2Cl_2 bij zijn kookpunt gedissocieerd is, de dissociatie zal waarschijnlijk gering zijn, daar het verschil in damp en vloeistofsamenstelling klein is.

Beschouwen we de kooklijnen van chloorzwavel tot chloor dan valt allereerst het groote verschil op tusschen die voor de versch gemengde gele vloeistoffen, en 2, en die voor de oude, roode, 5 en 6. De eerste hebben de bekende regelmatige vorm die in 't algemeen aan mengsels toekomt, er is dan ook geen twijfel, wat later nog door de dilatometrische proeven smeltpuntsbepaling bewezen wordt (Hoofdstuk III en IV) dat we hier met mengsels te doen hebben, van 5 en 6 kunnen we dus zeggen, alleen al omdat ze anders zijn dan de voorgaande, dat daarbij een of meer verbindingen in 't spel komen. Dat een van deze stellig SCl_2 is weten we uit het beloop van de damsspanningslijn, maar ook de kooklijn zelf doet duidelijk zien dat er twee stukken te onderscheiden zijn, van 30 tot 50 at% S, en van 0 tot 30 at% S. Het eerste stuk zou, ware SCl_2 niet gedissocieerd, de kooklijn zijn van mengsels van $SCl_2 + S_2 Cl_2$, het tweede van $SCl_2 + Cl_2$ wanneer er althans geen verbinding tusschen SCl_2 en Cl_2 gevormd wordt. Nu, daar SCl_2 wel voor een deel godissocieerd is, sluiten de kooklijnen bij 33.3 at% S niet scherp aan een, maar vertoonen een opening tusschen damp en vloeistoflijn, en een vloeiende overgang aan weerskanten van SCl_2 dezelfde gang van zaken dus, maar in sterkere mate als bij $S_2 Cl_2$. Of er nu tusschen SCl_2 en Cl_2 nog een verbinding aanwezig blijkt niet met zekerheid uit de kooklijnen, wel komt het mij waarschijnlijk voor, daar het anders m.i. te verwachten was dat de damplijn spoediger dicht langs de chlooras zou loopen. Dat de door Michaëlis bepaalde lijn, (7) niet met 5 van mij samen valt wijst er op dat hij bij lage temperatuur te doen had met vloeistoffen waarin de verbinding

van chloor met S_2Cl_2 niet voldoende had plaats gevonden, zoodat een vloeistof van dezelfde brutosamenstelling van zijn lijn, in werkelijke samenstelling tusschen die van de lijnen 1 en 5 inligt. Dat hij bij hooger temperatuur een kookpunt vindt dat boven het mijne ligt kan daardoor komen dat zijn vloeistoffen, die hij bij een zekere tempeatuur gemaakt had en dan bij een iets hoogere temperatuur een tijdlang liet staan, oververzadigd bleven en zoodoende een te hoog chloor gehalte gaven.

Vatten we nu nog in 't kort samen wat het evenwicht vloeistof-damp ons geleerd heeft.

Het is gebleken dat S_2Cl_2 bij zijn kookpunt in geringe mate gedissociëerd is

Wij hebben zekerheid verkregen dat S_2Cl_2 en Cl_2 een verbinding van de samenstelling SCl_2 vormen, die bij haar kookpunt, en ook bij 0°, gedeeltelijk gedissociëerd is.

In de kooklijn zijn aanwijzingen voor het bestaan van SCl_4.

Het is gelukt de kooklijn te bepalen zoowel van mengels van S_2Cl_2 en Cl_2, als van verbonden vloeistoffen, waaruit de invloed van de vorming van verbindigen op het beloop van de kooklijn zeer aanschouwelijk blijkt.

Ten slotte, nu we weten dat oude, roode vloeistoffen van $S_2Cl_2 + Cl_2$ geen mengels zijn, maar de verbinding SCl_2 bevatten, wil ik nog even terug komen op reeds op pag. 3 aangehaalde dampdichtheids bepaling en molekulangewichtsbepaling door vriespuntsdaling van SCl_2. De gevonden waarden stemmen overeen met de voor SCl_2 berekende: Nu zou een

mengsels S_2Cl_2 + Cl_2 hetzelfde mol.gew. hebben als 2 SCl_2, en deze proeven bewijzen dus dat de vloeistof waarvan het molekulairgewicht bepaald werd of een mengsel is, of de verbinding SCl_2 bevat. We weten nu dat ze geen mengsel is, dus moeten we besluiten tot de aanwezigheid van SCl_2. Ook in damptoestand hebben we niet uitsluitend met een mengsel van S_2Cl_2 + Cl_2 te doen, want bij de kookproeven bleek dat de overgegane damp direkt tot een roode vloeistof gecondenseerd werd, die in sommige gevallen bij — 70° kristallen afzette, beide eigenschappen komen toe aan verbonden vloeistoffen, niet aan mengsels (vergl. het hoofstuk over de smeltpuntsbepalingen).

HOOFDSTUK III.

Dilatometrische proeven.

Toen uit de langzame kleursverandering van mengsels van chloor en chloorzwavel gebleken was dat de verbinding van beide met een meetbare snelheid plaats vindt, werd gezocht of de vorming van de verbinding of verbindingen ook verandering bracht in een gemakkelijk meetbare grootheid, om zoodoende eenig inzicht te krijgen in den aard van het proces.

Het bleek nu dat de verbinding gepaard ging met een niet zeer groote, maar toch merkbare volume vermindering. Om deze te meten werd een gewogen dilatometer, waarvan de inhoud van reservoir en capillair bekend was, gevuld met een mengsel van chloor en chloorzwavel, op de volgende manier. De dilatometer werd door middel van een T stuk verbonden met een praeparatenbuis met vloeibaar chloor, die tot -80° was afgekoeld. Dan werd door de zijbuis van het T stuk de lucht uit het toestelletje weggezogen, de zijbuis gesloten, het reservoir van den dilatometer afgekoeld tot -80° en de buis met vloeibaar chloor verwarmd tot -35°. Zoo destilleerde het chloor in korten tijd in den dilatometer over. Was er een voldoende hoeveelheid chloor overgegaan dan werd

de dilatometer toegesmolten en gewogen. Voor de proef werd hij weer afgekoeld tot $-80°$, geopend, S_2Cl_2 door een capillair uitgetrokken buis toegevoegd en weer dichtgesmolten. Dan werden het chloor en de choorzwavel goed gemengd, wat door de bij die lage temperatuur in het reservoir aanwezige luchtbel gemakkelijk ging, daarna werd een schaal van millimeterpapier achter de steel bevestigd, en de dilatometer overgebracht in een bad van constante temperatuur. De vloeistof steeg in de capillair omhoog, en de hoogte van de vloeistofzuil en de tijd werd genoteerd.

Na afloop van de proef werd de dilatometer weer gewogen, de toegevoegde hoeveelheden chloor en chloorzwavel waren dus bekend, en daarmee de samenstelling. Het bleek nu dat de algemeene gang deze was. Als de dilatometer uit het bad van $-80°$ in het vloeistofbad van de temperatuur waarbij de proef verricht werd overgebracht werd, steeg, tengevolge van de verwarming de vloeistof snel in de capillair, dan bleef ze eenigen tijd constant, daalde daarna zeer langzaam, dan trad er vrij plotseling een snelle daling op, die geleidelijk verminderde. Soms gebeurde het dat voor de versnelling van de inkrimping, er even een kleine uitzetting plaats had. (Duidelijker wordt dit beloop van de inkrimping in verband met den tijd uit de lijnen die in fig. 21,22 pag. 63 geteekend zijn).

Deze laatste geringe uitzetting scheen er op te wijzen dat er, bij de versnelling van de inkrimping warmte ontwikkeld werd, deze warmte ontwikkeling moest vrij groot zijn om merkbaar te worden, daar de dilatometers in een vloeistofbad met zeer werkzame

roerder op temperatuur gehouden werden. De juistheid van deze vooronderstelling kon gemakkelijk aangetoond worden door een kleine thermometer in te smelten in een buis die een mengsel van chloor en chloorzwavel bevatte, ongeveer 40 gram. Toen de buis uit het koud makend mengsel genomen was steeg de temperatuur eerst langzaam, na 25 minuten sneller, en bereikte na nog ongeveer 15 minuten een maximum dat 7 tot 8 graden boven de temperatuur van de omgeving lag, wat dus bewijst dat er een niet onbelangrijke warmte ontwikkeling bij de verbinding plaats vindt.

Het was nu in de eerste plaats er om te doen uit de dilatometrische proeven af te leiden wat de samenstelling van de gevormde verbinding of verbindingen is, in de tweede plaats na te gaan op welke wijze de verbinding tot stand komt.

We meten bij deze bepalingen de inkrimping en willen de hoeveelheid van de gevormde verbinding kennen, moeten dus een betrekking aannemen tusschen het volume en de concentratie van de gevormde verbinding. Ik begin met aan te nemen, dat het volume een lineaire functie van de samenstelling is wat bij veel vloeistofmengsels met groote benadering het geval is, en dus dat de inkrimping evenredig is met de concentratie van de gevormde verbinding. Ik neem voorloopig ook aan dat er slechts ééne verbinding gevormd wordt.

III*a*.

Beschouwen we nu eerst de totale inkrimping die er bij verbinding plaats vindt, dus het verschil van het volume van het pas gemengde $S_2\ Cl_2 + Cl_2$, en het volume dat de vloeistof inneemt wanneer de

evenwichtstoestand tusschen S_2 Cl_2, de verbinding en Cl_2 bereikt is. Dat het evenwicht bereikt is zal daardoor blijken dat het volume niet meer verandert. Deze totale inkrimping kan ons niets leeren omtrent de wijze waarop de reactie verloopt, maar kan ons alleen de samenstelling van de gevormde verbinding doen kennen. Daar tegenover staat het voordeel dat kleine, moeilijk controleerbare invloeden, die den gang van de reactie sterk kunnen wijzigen, het bereikte evenwicht niet noemenswaard kunnen verschuiven, zoodat de totale inkrimping bij verschillende proeven beter te vergelijken is, en zekerder resultaten geeft, dan de waargenomen inkrimpingssnelheid. Wanneer zich nu een verbinding SCl_2 vormt zal deze in maximale hoeveelheid aanwezig zijn in een vloeistof van de brutosamenstelling S Cl_2.

Daar de inkrimping evenredig is met de hoeveelheid van de verbinding, zal de brutosamenstelling van die vloeistof de samenstelling van de gevormde verbinding aangeven, waarvoor de inkrimping een maximum is. Om de inkrimping bij verschillende dilatometers te kunnen vergelijken moeten we nu de waargenomen inkrimping deelen door het gezamenlijk aantal molekulen S_2 Cl_2 + Cl_2, deze inkrimping per molekule uitzetten als functie van de samenstelling, en nagaan waar deze kromme een maximum heeft.

Als beginvolume werd het volume van pas gemengd S_2 Cl_2 en C_2 genomen, niet de berekende som van de volumina (waarvan later pag. 58 sprake is). Dit volume van de gemengde vloeistoffen is alleen practisch te bepalen, en werd gevonden uit den hoogsten stand dien de vloeistof in de capillair innam. Bij 0°, waarbij deze proeven verricht zijn zal het waargenomen beginvolume (punt M in fig. 21) ook overeenstemmen met het wer-

kelijk beginvolume, daar in den tijd die noodig was om de dilatometer op 0° te brengen, ongeveer 5 minuten, de reactie nog niet merkbaar begonnen is. Bij hooger temperatuur zal dit minder zeker zijn, daarom heb ik mij bepaald tot proeven bij 0°. Als eindvolume heb ik genomen den na twee of drie dagen bereikten stand, na dien tijd bleek deze niet meer te veranderen.

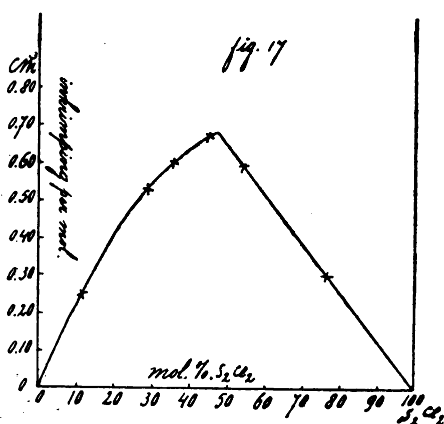
Zoo werden de volgende waarden gevonden.

t = 0°

Inkrimping per molekule in CM³.	Samenstelling van de vloeistof.	
	in at % S	in mol % S_2Cl_2
0.25	10.1	11.2
0.53	22.3	28.7
0.60	26.2	35.6
0.67	31.8	44.7
0.59	35.3	54.6
0.30	43.4	76.6

Deze kromme is in fig. 17 geteekend.

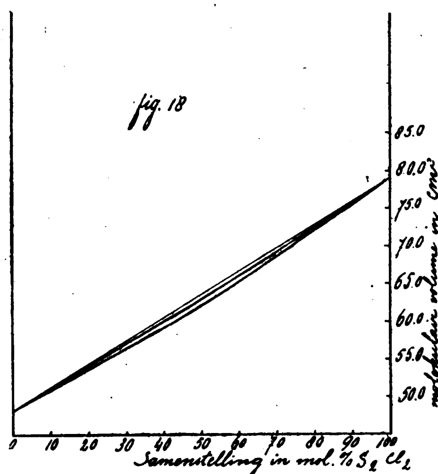
Het blijkt dat de lijn een maxumum heeft zeer dicht bij de samenstelling SCl_2 waaruit dus zou kunnen geconcludeerd worden dat de gevormde verbinding SCl_2 is. Deze conclusie berust dan echter op twee vooronderstellingen, die zoo mogelijk nog verder getoetst moeten worden, n.l. dat er slechts éene verbinding gevormd wordt, en dat de inkrimping evenredig is met de hoeveelheid van deze verbinding.



Wat deze laatste suppositie betreft kunnen ons de verdere volume-metingen iets leeren.

Aller eerst zetten we daartoe uit het molekulair volume van mengsels en van verbonden vloeistoffen als functie van de samenstelling.

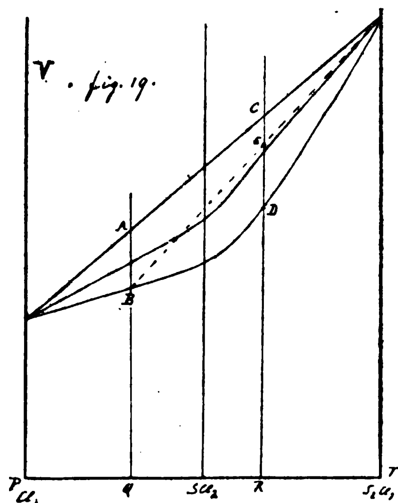
Ook hieruit moet dan blijken wat de samenstelling van de gevormde verbinding is. Want wordt er geen verbinding gevormd dan zal volgens onze vooronderstelling de lijn die het molekulair volume als functie van de samenstelling geeft een rechte zijn. Werd er slechts éene verbinding, SCl_2, gevormd, die niet gedissocieerd is, dan bestaat de lijn V = f(x) uit twee rechte stukken, die elkaar bij de verbinding scherp ontmoeten, men krijgt twee rechten, een voor mengsels van $Cl_2 + SCl_2$, een andere voor $SCl_2 + S_2Cl_2$, is de verbinding gedeeltelijk gedissociëerd dan krijgt men een vloeiend ineenloopen van beide lijnen bij de samenstelling SCl_2. Daar nu behalve de volumine van verbonden vloeistoffen ook die van mengsels gemeten zijn, kunnen we nagaan in hoeverre, althans voor mengsels van $S_2Cl_2 + Cl_2$, de vooronderstelling juist is dat het molekulair volume linear van de samenstelling afhangt. In fig. 18 is uitgezet het molekulair



volume van mengsels van S_2Cl_2 met Cl_2, als functie van de samenstelling, uitgedrukt in mol % S_2Cl_2 (de middelste lijn) en even eens voor verbonden vloeistoffen, (de onderste lijn). Het komt hierbij niet duidelijk uit of men voor de verbindingen een kromme heeft die een vloeiend verloop heeft van S_2Cl_2 tot Cl_2 of dat er ergens in de lijn een min of meer scherpe knik voorkomt, wat het gevolg daarvan is dat de totale inkrimping bij verbinding een zeer klein deel, hoogstens $^1/_{100}$ van het totale volume is. Wel ziet men er uit dat lijn $V = f(x)$ voor de verbonden vloeistoffen ongeveer evenveel van die van de mengsels verschilt als deze van een rechte. Waar het dus blijkt dat voor mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2 afwijkingen van een lineaire betrekking tusschen volume en samenstelling voorkomen die van dezelfde orde zijn als de volume vermindering bij de vorming van de verbinding, lijkt ook het lineaire verband tusschen volume en de hoeveelheid van de gevormde verbinding niet zoo geheel zeker, daardoor wordt het bewijs dat de verbinding in hoofdzaak SCl_2 is, dat op het maximum van inkrimping gegrond is, zwakker.

Verder licht in deze kwestie is echter nog te ontleenen aan de beschouwing der volume-veranderingen bij menging van verbonden vloeistoffen van verschillende samenstelling met S_2Cl_2 of Cl_2. Voor een verbonden vloeistof, waarvan de samenstelling gegeven wordt door R. (PR = mol S_2Cl_2, 1 − PR = mol Cl_2 fig. 19,) is de totale contractie bij verbinding = CD, wanneer men als beginvolume niet het waargenomen volume van het mengsel neemt, maar de som van de volumina van S_2Cl_2 en Cl_2. Maken we nu een vloeistof R_1 niet door uit te gaan van $S_2Cl_2 + Cl_2$, maar van een ver-

bonden vloeistof van de samen stelling Q, dan is het volume van dit meng sel, wanneer er bij menging alleen weder geen contractie plaats vindt = RE, het eindvolume is RD, de contractie bij verbinding is in dit geval dus ED. Deze ED kunnen we berekenen uit de samenstelling PQ = X. PR = Y, en de totale contractie AB en CD, want.



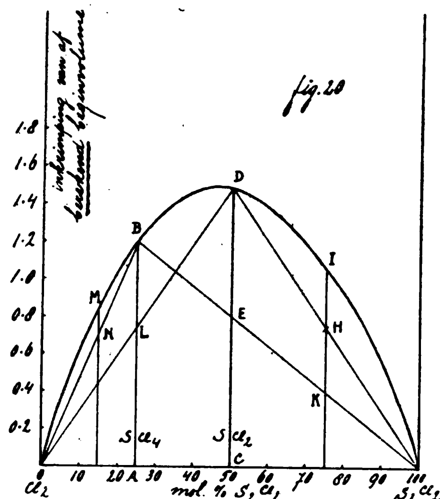
$$ED = CD - EC = CD - AB\,\frac{1-Y}{1-X}. \quad (I)$$

Zoo kennen we dus, uit de samenstelling voor en na menging, en de bekende contracties bij verbinding, de inkrimping die er plaats vindt bij mengsels van verbonden vloeistoffen met S_2Cl_2 of Cl_2, in de vooronderstelling dat er bij de menging alleen geen contractie plaats vindt. We kunnen ook de inkrimping experimenteel bepalen, en zoodoende, door vergelijking van de waargenomen en berekende volume vermindering, onze vooronderstelling dat bij menging het volume van het mengsels de som is van de volumina van de bij elkaar gebrachte vloeistoffen verifieeren.

In vergl. (I) komen de contracties bij verbinding van $S_2Cl_2 + Cl_2$ voor, gerekend vanaf het volgens een lineaire betrekking berekende beginvolume, dat zijn dus niet de in fig. 17 uitgezette inkrimpingen, waarbij is uitgegaan van het waargenomen begin

volume. De inkrimpingen die voor onze berekening noodig zijn, heb ik uitgezet in fig. 20.

De stukken A B, C D in fig. 20 komen dus overeen met A B en C D in fig. 19.



Zonder voorloopig nog iets te berekenen, kunnen we uit de fig. kwalitatief nagaan welke inkrimping vloeistoffen van verschillende samenstelling bij menging met S_2 Cl_2 of Cl_2 geven. Zoo geeft bijv. een vloeistof van 50 mol % S_2 Cl_2, gemengd met S_2 Cl_2 tot de samenstelling 75 mol % S_2 Cl_2 is, een inkrimping I H. De inkrimping bij menging met Cl_2 tot 25 mol % S_2 Cl_2 B L zal ongeveer evengroot zijn, daar de kromme nagenoeg symmetrisch is ten opzichte van de lijn C D. Neemt men daarentegen een vloeistof van 25 mol % S_2 Cl_2, dan geeft ze, gemengd met S_2 Cl_2 tot 75 mol % S_2 Cl_2 een inkrimping I K > I H, mengt me ze met Cl_2 tot bijv. 15 mol % S_2 Cl_2, dan krijgt men een kleine inkrimping M N.

Bij de uitvoering van deze proeven bleek nu dat de resultaten wel kwalitatief met de verwachte overeenstemden; dat echter de gevonden inkrimping kleiner was dan de berekende.

I. Een vloeistof van 26.8 mol % S_2Cl_2, gemengd met

S_2Cl_2 tot 65.5 mol % S_2Cl_2 gaf een contractie 0.28 cM^3.
berekend 0.76 cM^3.

II. Een vloeistof van 24.3 mol % S_2Cl_2, gemengd met Cl_2 tot 12.2 mol % S_2Cl_2 gaf een contractie 0.01 cM^3.

III. Een vloeistof van 52.0 mol % S_2Cl_2 gemengd met S_2Cl_2 tot 76.6 mol % S_2Cl_2 gaf een contractie 0.016 cM^3.

IV. Een vloeistof van 47.7 mol % S_2Cl_2 gemengd met Cl_2 tot 22.2 mol % S_2Cl_2 gaf een contractie van 0.053 cM^3.
berekend 0.42 cM^3.

Daar dus bij de vorming van de verbinding een contractie waargenomen werd die kleiner is dan de berekende, volgt daaruit dat ook reeds bij menging alleen van verbonden vloeistoffen met S_2Cl_2 of Cl_2, een inkrimping plaats vindt die belangrijker is dan die welke het gevolg is van de verschuiving van het evenwicht. Daardoor biedt een verdere discussie over de natuur dezer mengsels op grond van deze laatste inkrimping weinig kans om tot zekerheid te geraken.

De eenige discussie over de natuur dezer mengsels waartoe aanleiding bestaat is die over de aanwezigheid van SCl_2 of SCl_4 of beide.

Het voorkomen van SCl_2 in verbonden vloeistoffen bij 0° is door de p X en T X lijnen gebleken, voor de aanwezigheid van $S Cl_4$ in de vloeistof, althans bij lager temperatuur, geven de bepalingen der smeltpunten eenige indicatie.

Laten we nu eerst kwalitatief nagaan hoe de grootten van de waargenomen inkrimpingen zich zouden verhouden, als we eerst vooronderstellende dat er uitsluitend SCl_2 aanwezig is, dan dat er uitsluitend SCl_4 aanwezig is, een verbonden vloeistof van 25 mol % S_2Cl_2 en een van 50 mol % S_2Cl_2 mengen met S_2Cl_2, en dezelfde vloeistoffen met Cl_2.

Stel er vormt zich SCl_2, dan zal een vloeistof van 50 mol % S_2Cl_2 bij menging met Cl_2 of S_2Cl_2 een kleine volume verandering geven, ten gevolge van een verschuiving van het evenwicht, deze zal gelijk zijn, onverschillig of men Cl_2 of S_2Cl_2 toevoegt.

Bij een vloeistof van 25 mol % S_2Cl_2 zal, daar er hier een overmaat Cl_2 aanwezig is, menging met Cl_2, dus vergrooting van de overmaat Cl_2, een zeer kleine inkrimping veroorzaken, daarentegen geeft menging met S_2Cl_2 een groote inkrimping, daar de overmaat chloor zich met S_2Cl_2 verbindt, Vormt er zich SCl_4 dan gaat het omgekeerd.

Een vloeistof van 25 mol % S_2Cl_2 geeft met Cl_2 of S_2Cl_2 een kleine inkrimping, een vloeistof 50 mol % S_2Cl_2 geeft met Cl_2 een groote, met S_2Cl_2 een zeer kleine inkrimping.

Uit het resultaat van de proeven I—IV blijkt dat de gang van zaken in hoofdtrekken die is welke afgeleid is in de vooronderstelling dat er zich SCl_2 vormt.

Daarom heb getracht na te gaan of er ook kwantitatief eenige overeenstemming tusschen de aldaar waargenomen contracties bestaat, waarbij een zekere graad van dissociatie van SCl_2 aangenomen moet worden.

Neemt men aan dat in een vloeistof van 50 mol % S_2Cl_2 0.9 mol S_2Cl_2 tegen 0.05 mol S_2Cl_2 en 0.05 mol Cl_2 voorkomen, dan stemmen de contracties bij menging van 52.0 + 100 tot 76.6 mol % S_2Cl_2.

en 26.8 + 100 tot 65.5 „ „

en 0 + 100 tot 50.0 „ „

met elkaar overeen, men vindt uit deze drie een inkrimping van 0.007 tot 0.008 cM^3 per $^1/_{100}$ mol gevormd SCl_2.

De contracties bij menging van

$24.3 + 0.0$ tot 12.2 mol % S_2Cl_2

en $57.7 + 0.0$ tot 22.2 „ „

stemmen minder goed, deze leveren een eenigszins grootere inkrimping, door de kleinheid van de waargenomen inkrimping zijn deze waarden echter eenigszins onzeker.

Ook bij deze berekening is weer aangenomen moeten worden dat de inkrimping evenredig is met de hoeveelheid van de gevormde verbinding. Dat er SCl_2 gevormd wordt, dat maar weinig gedissociëerd is, is in overeenstemming met het resultaat van de dampspanningsbepalingen, dat de inkrimping bij verbinding in absolute wanden zoo klein is, is nu ook begrijpelijk, daar bij de reactie $S_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,SCl_2$ het aantal molekulen niet verandert.

Dat de waarnemingen II en IV, waarbij verbonden vloeistoffen met chloor gemengd werden, een grootere inkrimping gaven dan I en III, zou daaraan kunnen liggen dat er voor een gering bedrag SCl_4 gevormd wordt. Het bedrag hiervan zal klein zijn, daar te verwachten is dat de vorming van SCl_4 een groote inkrimping geeft, daar bij de reactie $S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 = 2\,SCl_4$ het aantal molekulen tot de helft vermindert.

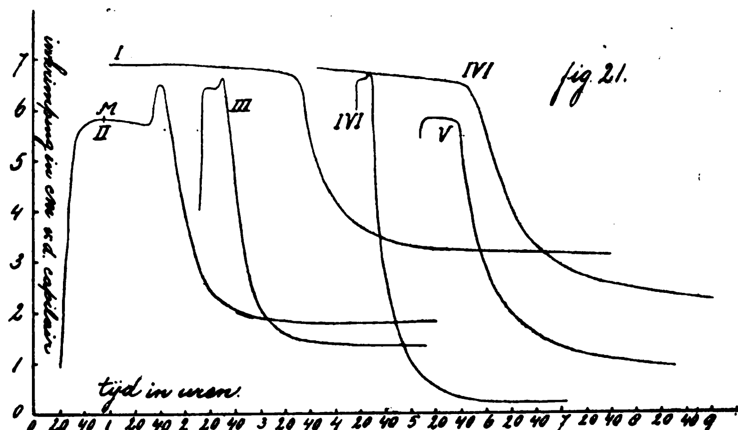
Hier mee zou ook in overeenstemming zijn dat het maximum van inkrimping niet precies bij SCl_2 ligt, maar eenigszins naar SCl_4 verschoven is.

Na de evenwichtstoestand bij vloeistoffen van verschillende mengverhouding te hebben nagegaan, bleef nog over te onderzoeken of, en in welken zin het evenwicht met de temperatuur verschoof. Door de waargenomen warmte ontwikkeling was het reeds duidelijk dat bij temperatuursverhooging de hoeveelheid van

de verbinding verminderen moet. Stel nu een dilatometer, waarin de vloeistof tot den evenwichtsstand bij 0° gekomen is, wordt eenigen tijd op 50° gehouden, dan zal het evenwicht verschuiven, in dien zin dat een deel van het SCl_2 zich splitst. Koelt men nu weer snel tot 0° af, dan zal, als de wijziging langzaam plaats grijpt de stand van de vloeistof in de capillair hooger moeten zijn dan de oorspronkelijke o-stand, daar er minder van de verbinding aanwezig is dan overeenkomt met den evenwichtstoestand bij 0°, en er zal een langzame inkrimping tot den oorspronkelijken o-stand moeten plaats vinden. Hiertoe werd een dilatometer ½ uur in stoom verwarmd, daarna snel tot 0° afgekoeld, na 6 minuten was de oorspronkelijke o-stand bereikt, daar op bleef de vloeistof gedurende 1½ uur staan. Een andere dilatometer werd ½ uur op 40° verwarmd, en snel tot 0° afgekoeld, na 8 minuten was weer de oorspronkelijke o-stand bereikt. Een verschuiving van het evenwicht is dus op deze manier niet te constateeren.

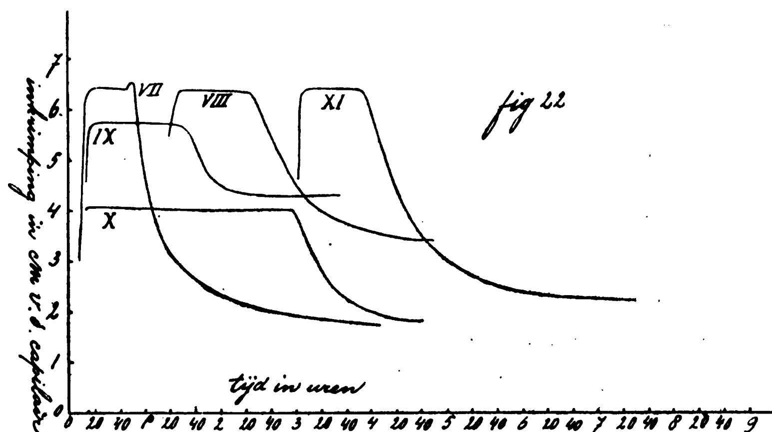
Nu gaat, zooals uit de aanstonds volgende beschrijving van het verloop van de inkrimping met den tijd zal blijken, de contractie aan het einde van de proef zeer langzaam, m.a.w. het evenwicht stelt zich zeer langzaam in. Dat er na verwarming van de dilameter geen verschuiving van het 0-punt te constateeren was, zal dus niet daaraan toe te schrijven zijn dat in den korten tijd die noodig voor de afkoeling het evenwicht zich reeds hersteld had, maar wel aan een voor meting te geringe verschuiving van het evenwicht. Daar de totale inkrimping ongeveer 5 cM van de capillair bedroeg, en een inkrimping van 1 mM met zekerheid geconstateerd kon worden, volgt hieruit dat

de evenwichtsverschuiving bij genoemde temperatuur-intervallen minder dan $^{1}/_{50}$ van de totale hoeveelheid van de verbinding bedraagt.



IIIb.

Nadat dus, door de totale inkrimping voor vloeistoffen van verschillende samenstelling te bepalen waarschijnlijk was gemaakt dat de verbinding die zich



vormt in hoofdzaak SCl_2 is, maar dat er ook, zij het in veel kleinere hoeveelheid, SCl_4 ontstaat, bleef nog

over door de inkrimping met den tijd na te gaan, uit te maken op welke wijze de reactie verloopt. In fig. 21 en 22 zijn de krommen geteekend die de contractie als functie van den tijd aangeven, in de volgende tabel zijn de bijbehoorende samenstellingen en temperaturen opgenomen.

	Samenstelling in at % S.	temp.
I	19.5	−10°
II	21.0	0°
III	20.0	14.°2
IV	34.2	−10°
V	35.1	0°
VI	32.3	14.0°
VII	22.2	0°
VIII	26.1	0°
IX	43.0	0°
X	10.1	0°
XI	31.8	0°

De inkrimping is uitgedrukt in cM. van de capillair. Daar deze bij verschillende dilatometers verschillend was, en ook de reservoirs ongelijken inhoud hadden, zijn de inkrimpingen voor verschillende bepalingen niet volkomen vergelijkbaar, daar echter bleek dat een kwantitatieve vergelijking weinig leerde, heb ik de inkrimpingen niet tot een zelfde schaal gereduceerd.

Het algemeene beloop van de lijnen is, zooals reeds gezegd is, dit. In 't begin helt de lijn zwak, dan wordt de helling vrij plotseling sterker, deze blijft eenigen tijd vrijwel constant, en neemt daarna geleidelijk af, ten slotte loopt de lijn vrijwel horizontaal. Indien we aannemen dat de grootte van de inkrimping evenredig is met de concentratie van het SCl_2, en de ondergeschikte contractie die het gevolg zal zijn van de vorming van een geringe hoeveelheid SCl_4 verwaarloozen, zal de lijn $c = f(t)$ dezelfde gedaante hebben als de lijn $V = f(t)$, en de helling van een raaklijn aan de

kromme geeft de reactie snelheid op een zeker tijdstip bij een zekere concentratie. Nu zou, als de reactie verliep volgens de gewone vergelijking van de massawerking: $\frac{dC_{SCl_2}}{dt} = K\, C_{S_2Cl_2}\, C_{Cl_2} - K^1\, C^2_{SCl_2}$
de kromme aan 't begin de grootste helling moeten hebben, en deze zou tot het einde toe geleidelijk moeten afnemen. Daar de reactie snelheid eerst klein is, later toeneemt, moet er een of andere versnellende oorzaak werkzaam zijn.

We zullen onze toevlucht dus moeten nemen tot de aanname van een of andere katalytische werking. Laten we nu vooronderstellen:

1°. Dat het gevormde SCl_2 de vorming van SCl_2 katalytisch versnelt, m. a. w. dat we te doen hebben met een auto-katalytisch versnelde reactie.

2°. Dat het tevens ontstaande SCl_4 de vorming van SCl_2 katalytisch versnelt.

In de formule voor de reactie snelheid, waarvan we eenvoudigheidshalve alleen het lid zullen beschouwen dat betrekking heeft op de vorming van SCl_2, dus in de verg. $\frac{d\, C_{SCl_2}}{d\, t} = K C_{S_2\, Cl_2}\, C_{Cl_2}$
moeten we nu de constante K vervangen door een factor $\varkappa$ die een toenemende functie van de concentratie van den katalysator is, nemen we aan, een een lineaire functie, dus $\varkappa = p + q\, C_{SCl_2}$ volgens de eerste vooronderstelling, volgens de tweede $\varkappa = p + qC_{SCl_4}$. Stel dat p klein is ten opzichte van q, dan zal aan 't begin van de reactie als C_{SCl_2} en $C_{SCl_4} = o$, of nog heel klein zijn, de factor $\varkappa$ klein zijn, deze zal echter met toenemende waarde van C_{SCl_2} of C_{SCl_4} sterk aangroeien, de reactie zal dus aanvankelijk versneld

worden. Aan 't eind van de reactie is de snelheid = o Het gevonden beloop van de reactie wordt dus door de vergl. $\frac{d\ C_{SCl_2}}{dt} = \varkappa\ C_{S_2Cl_2}\ C_{Cl_2}$ voldoende aangegeven. Eerst is de snelheid klein, daarna wordt ze grooter, ten slotte weer = o. Het eerste geval, dat we te doen hebben met een auto-katalyse, kunnen we wat meer in bizonderheden nagaan. De snelheid van een reactie $a_2 + b_2 = 2ab$ zou dan gegeven worden door de vergl.

$$\frac{d\ c_{ab}}{dt} = \left(p + q\ c_{ab}\right)\ c_{a_2}\ c_{b_2}.$$

Waren er oorspronkelijk $1-\alpha$ mol. a_2 α mol b_2. en zijn er na een zekeren tijd 2 x mol. ab gevormd, dus $1-\alpha-x$ mol. a_2, en $\alpha-x$ mol. b_2 aanwezig, dan is.

$$2\ \frac{dx}{dt} = \left(p + 2q\ x\right)\left(1 - \alpha - x\right)\left(\alpha - x\right)$$

$$\frac{d\ x}{(p+2q\ x)\ (1-\alpha-x)\ (\alpha-x)} = \tfrac{1}{2}\ dt.$$ Nemen we verder aan dat p klein is ten opzichte van q, en, om de integratie te vereenvoudigen, het grensgeval dat p = o is, dan wordt:

$$\frac{d\ x}{2q\ x\ (1-\alpha-x)\ (\alpha-x)} = \tfrac{1}{2}\ dt.$$ en geïntegreerd.

$$\frac{l\ (x-\alpha)}{\alpha\ (2\alpha-1)} + \frac{l\ \{x-(1-\alpha)\}}{(1-\alpha)\ (1-2\alpha)} + \frac{l\ (x)}{\alpha\ (1-\alpha)} = qt + c.$$

Volgens deze vergl. is afgezien van de constante x = o bij t = $-\infty$, dwz. de reactie zou nooit beginnen. Dit komt door dat p = o gesteld is. Geeft men p echter een kleine waarde, dan geeft dit in het algemeene beloop van de lijn geen verandering, daar reeds bij een zeer kleine waarde van x p te verwaarloozen is ten opzichte van q x, alleen zal de lijn in 't

begin wat sterker heilen. Teekent men deze kromme, dan krijgt men een vorm die volkomen overeenstemt met de experimenteel gevondene. Ook doet het er niet toe dat we verondersteld hebben dat de reactie tot het eind toe verliep. Want als dit niet het geval is heeft het geen invloed op het begin van de lijn, daar de concentratie van de gevormde verbinding dan klein is, terwijl aan 't eind van de reactie de lijn horizontaal gaat loopen, onverschillig of men tot een evenwicht komt of niet.

Volgens de tweede vooronderstelling zou SCl_4 katalytisch versnellend werken, en de vergl. wordt dan

$$\frac{dc_{SCl_2}}{dt} = (p + q\, C_{SCl_4})\, C_{S_2Cl_2}\, C_{Cl_2} \quad (I)$$

De verdere mathematische uitwerking van deze vergelijking wordt bezwaarlijk daar we, aannemende dat SCl_4 zich vormt volgens een vergl. $S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 = 2\,SCl_4$.

$$\text{dus } \frac{d\,c_{SCl_4}}{d\,t} = K\, C_{S_2Cl_2}\, C_{Cl_2}^{3}. \quad (II)$$

de twee vergl. (I) en (II) zouden moeten oplossen om het verloop van C_{SCl_2} met den tijd te kennen.

We zullen ons dus tevreden stellen met een kwalitatieve vergelijking van de gevonden resultaten met die welke uit onze beide vooronderstellingen voort vloeien.

Het scheen nu mogelijk op de volgende manier uit te maken welke van beide vooronderstellingen de juiste is.

Vergelijken we met elkaar het gedrag van mengsels van $S_2Cl_2 + Cl_2$, die in het eene geval een geringe hoeveelheid SCl_2 bevatten, in 't andere SCl_4, dan zal het gedrag van deze beide vloeistoffen verschillend zijn naarmate SCl_2 of SCl_4 katalytisch versnellend werkt.

Een mengsel van S_2Cl_2 en Cl_2 met weinig SCl_2 zullen we op de volgende manier kunnen verkrijgen. Vullen we een dilatometer voor ongeveer de helft met S_2Cl_2 en voegen we daarna een geringe hoeveelheid chloor toe, en laten we deze vloeistof eenige dagen aan zich zelf over dan zal, daar er een groote overmaat S_2Cl_2 is, als het evenwicht zich ingesteld heeft er practisch alleen SCl_2, geen SCl_4 aanwezig zijn. Vullen we nu dezen dilatometer verder aan met chloor, dan hebben we een begin toestand S_2Cl_2 + Cl_2 + een geringe hoeveelheid SCl_2. Bij deze vloeistof zal als SCl_2 katalytisch versnellend werkt, de reactie dus al dadelijk met maximale snelheid beginnen. Bovendien zal, als we het gevormde SCl_4 geheel buiten beschouwing mogen laten, de op deze manier verkregen dilatometrische kromme voor een deel zich moeten dekken met die, welke uitgaande van S_2Cl_2 + Cl_2 verkregen wordt.

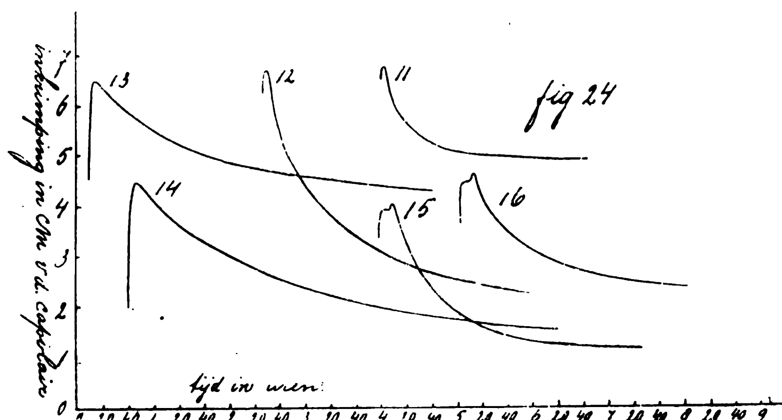
Zoo werden de krommen 15 en 16 verkregen, fig. 24.

Omgekeerd zal, als we een dilatometer ongeveer voor de helft met chloor vullen, en een kleine hoeveelheid S_2Cl_2 toevoegen, na eenige dagen zich SCl_4 gevormd hebben en geen SCl_2 daar er nu een groote overmaat chloor aanwezig is. Vullen we deze dilatometer verder aan met S_2Cl_2 en bepalen weer de inkrimpings snelheid, dan zal, als SCl_2 alleen katalytisch werkt, de reactie langzaam moeten beginnen, daar er bij den aanvang geen SCl_2 aanwezig is. Zoo werden de krommen 11—14 fig. 24 verkregen.

temp. = 0°.

totale bruto Samenstelling

11	18.0	$^1/_{20}$ van de totale hoeveelheid S_2Cl_2 van te voren toegevoegd.
12	29.0	$^1/_{60}$ van de totale " " " " " toegevoegd.
13	22.4	$^1/_5$ van de totale " " " " " toegevoegd.
14	19.5	$^1/_7$ van de totale " " " " " toegevoegd.
15	30.9	$^1/_{15}$ van de totale hoeveelheid chloor van te voren toegevoegd.
16	23.8	$^1/_{20}$ van de totale " " " " " toegevoegd.



Is daarintegen onze tweede vooronderstelling juist, dat SCl_4 katalytisch werkt dan zal bij SCl_2 bevattend S_2Cl_2 gemengd met chloor de reactie langzaam beginnen, bij SCl_4 bevattend chloor, gemengd met S_2Cl_2, de reactie snel beginnen. In dit geval kunnen we nu niet zeggen dat de verkregen dilatometrische kromme vooreen deel moet samenvallen met die voor $S_2Cl_2 + Cl_2$.

De verschillende invloed van SCl_2 en SCl_4 is uit de lijnen in fig. 24 zeer duidelijk zichtbaar. De vloeistoffen die SCl_4 bevatten (de lijnen 11—14) vertoonen na de

stijging die het gevolg was van het overbrengen in een bad van 0° direkt een maximale inkrimpingsnelheid, de vloeistoffen die SCl_2 bevatten, (de lijnen 15 en 16) hebben daarentegen eerste een kleine inkrimpingssnelheid, die na eenigen tijd, 10—15 min, grooter wordt. Deze laatsten gedragen zich dus analoog aan mengsels van $S_2Cl_2 + Cl_2$.

Deze proeven leveren dus een argument voor de opvatting dat SCl_4 katalytisch versnellend werkt, SCl_2 niet.

Ook heb ik de lijnen in fig. 24 vergeleken met de krommen voor $S_2Cl_2 + Cl_2$, voor zoover dit, door overeenstemming in brutosamenstelligg mogelijk was. Nadat de lijnen tot eenzelfde schaal gereduceerd waren, bleek dat 11 en 12 wel in hoofdzaak, doch niet volkomen samenvielen met de overeenkomstige krommen voor $S_2Cl_2 + Cl_2$, en dat 13 en 14 vrij sterk ervan afweken, de helling bij deze laatsten is aan 't begin kleiner, en neemt aan 't eind van de reactie minder snel af dan die voor $S_2Cl_2 + Cl_2$.

Het resultaat van de gezamenlijke dilatometrische proeven is dus als volgt:

Door de totale inkrimping bij verbinding is zeer waarschijnlijk geworden dat er zich in hoofdzaak SCl_2 vormt, en de mogelijkheid overgelaten dat daarnaast in geringe hoeveelheid SCl_4 ontstaat.

De gang van de reactie, afgeleid uit de inkrimping per tijdseenheid, is verklaarbaar als men aanneemt dat er tevens SCl_4 ontstaat en dit katalytisch versnellend op de vorming van SCl_2 werkt.

HOOFDSTUK IV.

Bepaling van de smeltlijnen.

IV A. De smeltlijn van zwavel tot chloorzwavel.

Een mengsel van een gewogen hoeveelheid zwavel en chloorzwavel werd in een dunwandig glazen buisje van 1 cM. middellijn en 8 cM. lengte ingesmolten, en in een groot bekerglas met paraffine olie onder voortdurend schudden langzaam verwarmd, en er werd waargenomen bij welke temperatuur van het buitenbad de zwavel juist opgelost was. Van te voren was aangetoond dat een thermometer, in een dergelijk buisje ingesmolten, de temperatuur van het buitenbad aanwees, ook al bedroeg de stijging twee graden per minuut. Eerst werd nu, terwijl de temperatuur van het bad betrekkelijk snel steeg, bepaald waar de temperatuur ongeveer lag bij welke de zwavel in een vloeistof van zekere samenstelling juist verdwenen is, dan werd de proef herhaald, beginnende ongeveer 5 graden beneden de eerst gevonden verdwijn temperatuur, en nu zeer langzaam verwarmende, (stijging ± $^1/_{10}$° per minuut) en zoodoende dus de temperatuur waarbij de zwavel juist opgelost was nauwkeuriger gevonden. Om dit goed goed te kunnen waarnemen werd

bij elke tiende graad de schudmachine even stil gehouden. Waren er op deze manier twee overeenstemmende temperaturen gevonden, dan werd het buisje, nadat de zwavel weer uitgekristalliseerd was, nog eens gedurende een kwartier op een temperatuur gehouden die ½ graad beneden de laagst waargenomen verdwijntemperatuur lag, en geconstateerd dat de zwavel hierbij niet verdween. Zoo werd bijv. gevonden voor een mengsel van 77.7 at % S, eerst waargenomen verdwijntemperatuur 67°, tweede 65°9, derde 65°.6. De zwavel loste niet op toen het buisje een kwartier op 65°.2 gehouden werd.

Daar het mogelijk schijnt dat men bij snelle afkoeling uit een zwaveloplossing ook beneden 96° monokliene kristallen krijgt, zou men in twijfel kunnen zijn of bij de boven beschreven manier van werken niet de verdwijntemperatuur voor monokliene zwavel in plaats van die voor rhombische gevonden is. Om hieromtrent zekerheid te krijgen heb ik de buisjes met chloor en chloorzwavel, nadat de verdwijntemperatuur op deze wijze bepaald was, een week lang bij gewone temperatuur laten staan, waarbij de zwavel stellig in den rhombischen vorm overgegaan was, en toen nog eens, door ze langzaam op te warmen, het smeltpunt bepaald. De resultaten waren volkomen dezelfde als bij de eerste waarneming. Er kristalliseert dus bij afkoeling geen monokliene zwavel uit, of de transformatie van de eerst gevormde monokliene zwavel in rhombische gaat in tegenwoordigheid van chloorzwavel zoo snel dat ze reeds heeft plaats gevonden voordat het smeltpunt weer bereikt is.

Alleen de samenstelling 95.0 at % S maakte een uitzondering, hiervoor was de verdwijntemperatuur

na snelle afkoeling 86°.0, nadat het mengsel een week gestaan had 95°.6. Bij een temperatuur die zoo weinig van het overgangspunt verschilt is de omzettingssnelheid dus klein genoeg om het verdwijnpunt van monokliene zwavel in het metastabiele gebied te kunnen verwezenlijken. Bij mengsels die meer dan 95.0 at % S bevatten, kon ook slechts een verdwijn temperatuur waargenomen worden, die voor den monoklienen vorm. Ook de transformatie van rhombische in monokliene zwavel gaat dus boven 96° snel, bij aanwezigheid van chloorzwavel. Bij lager temperatuur 0° en −16° werd niet bepaald wanneer een mengsel van gegeven samenstelling juist geheel vloeibaar geworden was, maar de samenstelling bepaald van een vloeistof die 1½ tot 2 uur bij constante temperatuur met zwavel geschud was.

Hierbij werd uitgegaan van een vloeistof die onverzadigd was aan zwavel en een andere die oververzadigd was. De analyse aan 't einde van de proef gaf voor beide nagenoeg hetzelfde resultaat, wat bewijst dat het evenwicht tusschen vaste stof en vloeistof bereikt is.

temp.	Samenstelling van de vloeistof.
0°	55.8 en 55.5 at % S gem. 55.7 at % S
− 16°	54.0 en 54.2 at % S gem. 54.1 at % S

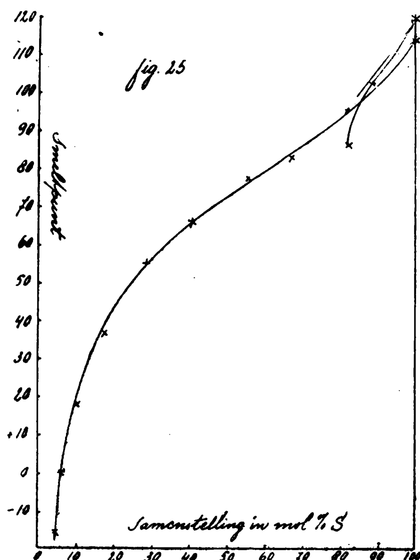
In het volgende lijstje vindt men de waargenomen verdwijn temperaturen voor mengsels van verschillende samenstelling. Deze is uitgedrukt in molekuulprocenten zwavel, berekend in de vooronderstelling dat het molekule zwavel S_8, chloorzwavel S_2Cl_2 is.

$$\text{dus } 100 \frac{\text{aantal mol } S_8}{\text{aantal mol } S_2Cl_2 + \text{mol } S_8.}$$

Samenstelling van de vloeistof in mol % S.	Temperatuur waarbij deze met vaste zwavel coexsisteert	
4.3	– 16°.	rhombische S
6.0	0°.	"
9.9	17.9	"
17.1	36.8	"
28.5	55.2	"
40.3	65.6	"
55.4	77.7	"
67.0	83.5	"
81.8	95.6	"
81.8	86.0	monokliene S
88.4	103.2	"
95.0	110.4	"
100.0	118.8	"

In fig. 25 vindt men deze smeltlijn geteekend.

De lijn voor monokliene zwavel eindigt bij het smeltpunt hiervan, 119°, die voor rhombische bij het smeltpunt van den rhombischen vorm 114°. Ze snijden elkaar 97°, het overgangspunt van beide modificaties.



Berekent men uit de smeltwarmte van de zwavel de vriespuntsdaling die toevoeging van S_2 Cl_2 veroorzaakt, dan vindt men voor monokliene zwavel, waar voor de molekulaire smeltwarmte $8 \times 32 \times 9.37 = 2400$

is, volgens de formule $\frac{0.02\ T^2}{Q}$ 1.3, terwijl de waarneming geeft 1.35, voor de rhombische zwavel is de berekende depressie ongeveer 1°, de waargenomene ook. Het begin van de smeltlijnen stemt dus vrij goed overeen met het uit de smeltwarmte van zwavel berekende.

Van Laar heeft (Versl. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam, Jan. 1903) een formule afgeleid die over de geheele uitgestrektheid van de smeltlijn geldt, in het bizondere geval dat de componenten een onveranderlijke molekuul grootte hebben, en de mengwarmte in vloeibaren toestand van de beide componenten = 0 is Deze is:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{2\ T_0\ l\ (x)}{Q}}$$

Waar T de absolute smelt temperatuur is van een mengsel van de samenstelling x, x de hoeveelheid van het oplosmiddel, uitgedrukt in mol. %, in ons geval dus S_8, T_0 het smeltpunt van het oplosmiddel, Q de molekulaire smeltwarmte.

De smeltlijn vertoont een buigpunt als $Q < 4\ T_0$. Passen we dit toe op de rhombische zwavel waarvoor $4\ T_0 = 4 \times 388$, en Q (berekend voor S_8) = 3000, dan moest, daar $Q > 4\ T_0$ de lijn geen buigpunt hebben. Uit de smeltkromme blijkt duidelijk dat er wel een buigpunt voorkomt, de afwijking kan daaraan liggen dat de mengwarmte niet o is, of dat de aangenomen molekuulgrootte onjuist of veranderlijk is.

De smeltlijn van zwavel en chloorzwavel is niet verder voortgezet dan tot − 16°. Bij lager temp. zal de lijn dichter bij de as voor $S_2\ Cl_2$ komen, en eindigen bij het eutectischpunt van $S_2\ Cl_2 + S_8$. Dit punt heb ik niet bepaald, wel hebben Ruff en Fischer gecon-

stateerd dat het smeltpunt van chloorzwavel door zwavel verlaagd werd. Daar S_2 Cl_2 bij hooger temperatuur voor een deel gedissocieerd is zal dit, al is het dan nog zoo weinig, ook bij lager temperatuur gedissocieerd zijn, zoodat de smeltlijnen van chloor tot chloorzwavel een aaneengeschakelde lijn vormen, evenals het bij de kooklijnen het geval was, en we kunnen dus de smeltlijnen van zwavel tot chloor in een zelfde teekening aanbrengen.

IVb. De smeltlijnen van chloor tot chloorzwavel.

Ofschoon nu Ruff en Fischer de smeltlijn voor vloeistoffen van ongeveer 10% chloor tot chloorzwavel bepaald hadden, was het van belang in sommige punten hierop terug te komen, vooral omdat hij de dilatometrische proeven gebleken was dat reeds bij — 10° de verbinding van chloor en chloorzwavel langzaam gaat, zoodat bij die temperaturen waarbij smelting plaats vindt geen vorming van de verbinding in de vloeistof te verwachten was.

Wanneer in een vloeistof, waarin zich voor een deel een verbinding gevormd heeft, maar daarnaast nog S_2 Cl_2 en Cl_2 aanwezig is, bij de smelttemperatuur absoluut geen transformatie van componenten in verbinding, of omgekeerd, plaats vindt, kunnen we slechts tot een juist inzicht van de smeltverschijnselen komen door het stelsel op te vatten als een van drie onafhankelijke componenten, S_2 Cl_2, Cl_2 en verbinding. Maar ook wanneer er zich in de vloeistof bij de smelttemperaturen wel een evenwicht instelt, of alleen bij hooger temperatuur een evenwicht bereikt wordt dat bij lager temperatuur niet meer gewijzigd wordt, is het van voordeel eerst de smeltverschijnselen van

een volledig drie componenten stelsel te behandelen, en daaruit, door invoering van zekere voorwaarden, bepaald door het werkelijke of toevallige evenwicht in de vloeistof, af te leiden hoe de smeltverschijnselen zich zullen voordoen.

We spreken hier van een stelsel van 3 onafhankelijke componenten, ofschoon er volgens de dilatometrische proeven aanduidingen zijn voor het bestaan van twee verbindingen, SCl_2, en SCl_4, zoodat we, als er geen evenwichtsinstelling plaats vond, te doen zouden hebben met een stelsel van 4 componenten,

S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4 en Cl_2. Daar nu echter, bij gebrek aan een meetkundige voorstelling de behandeling van een 4 componenten stelsel moeilijk wordt, en ook, blijkens de proeven van Ruff en Fischer, wat later door mijn eigen bepalingen bevestigd werd, als vaste phase alleen SCl_4 op den voorgrond treedt, zullen we beginnen met

I. De behandeling van het stelsel $S_2Cl_2 + SCl_4 + Cl_2$ als stelsel van 3 onafhankelijke componenten. Dan in het kort aangeven hoe de smeltverschijnselen zich zouden vertoonen

II. Bij volkomen evenwichtsinstelling $S_2Cl_2 + 3\ Cl_2 = 2\ SCl_4$ bij de smelttemperaturen.

Tenslotte de smeltverschijnselen nagaan

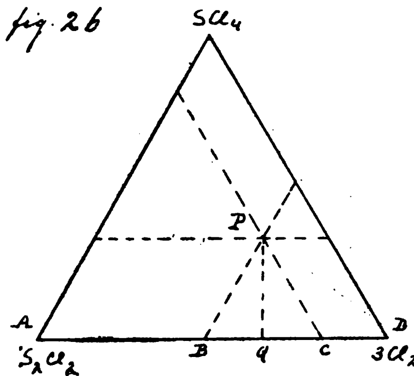
III. Wanneer er zich bij hooger temperatuur een evenwicht tusschen S_2Cl_2, Cl_2 en SCl_4 instelt, dat bij lager temperatuur niet gewijzigd wordt. Dit laatste zal het meest overeenkomen met de werkelijke gang van zaken.

I. Om een overzicht te krijgen van de smeltverschijnselen bij een stelsel van 3 componenten, bedienen we ons van een ruimte voorstelling die geconstrueerd

wordt met behulp van een driezijdig prisma, waarvan we de ribbe als temperatuuras aannemen, en in welks grondvlak we de samenstelling aangeven, uitgedrukt in de verhouding van de hoeveelheden Cl_2, S_2Cl_2, SCl_4. Geven we nu de vloeistoffen aan die coexsisteeren met een, twee, of drie vaste phasen dan vormen de punten die aangeven welke vloeistoffen bij verschillende temperaturen coexsisteeren met éen vaste phase een vlak, de snijlijn van twee van deze vlakken geeft de vloeistoffen die bestaan naast twee vaste phasen, het snijpunt waar de drie lijnen van deze laatste soort samen komen geeft de vloeistof die coexsisteert met de drie vaste phasen. Hierbij hebben we dus de samenstelling uitgedrukt in de hoeveelheden S_2Cl_2, Cl_2 en SCl_4, dit is de innerlijke of werkelijke samenstelling. We kunnen de concentratie echter ook aangeven door alleen te letten op de totale hoeveelheden chloor en zwavel die aanwezig zijn, en moeten dit in ons geval zelfs doen, daar de hoeveelheid SCl_4 onbekend is, Zoodoende gaan we van een 3 componenten stelsel over op een stelsel dat (in werkelijkheid of schijnbaar) opgebouwd is uit twee componenten, S en Cl en de innerlijke samenstelling moet teruggebracht worden tot bruto samenstelling, onze ruimte voorstelling moet vervangen worden door een voorstelling in een plat vlek.

Om dit graphisch gemakkelijk te kunnen doen moeten we de componenten van het binaire stelsel zoo kiezen, en in zoodanige hoeveelheid dat ze samen twee molekulen van de verbinding, de derde component bij het ternaire stelsel, vormen, in ons geval dus S_2Cl_2 (SCl_2) en SCl_4. Want zetten we in de hoekpunten van de drie componenten concentratiedriehoek als

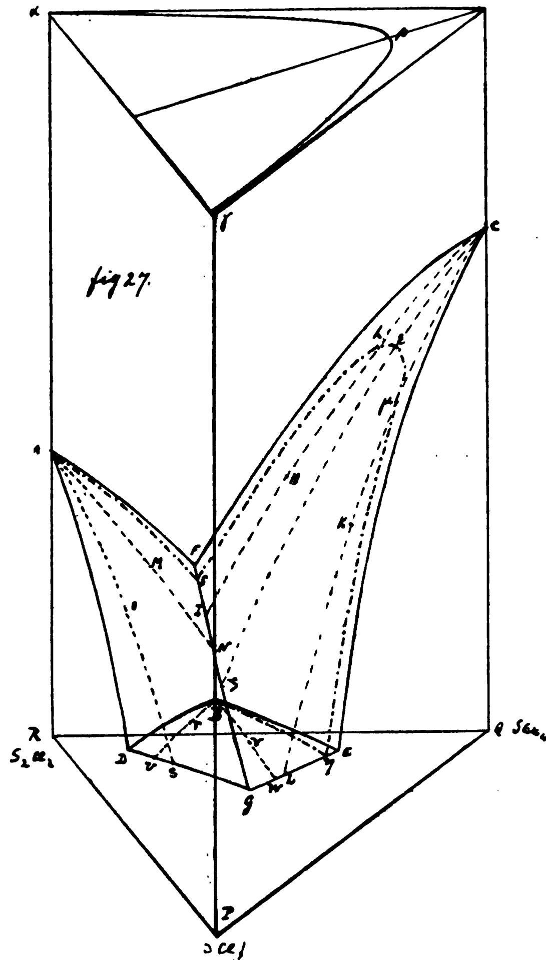
eenheden SCl_2 $(3Cl_2)$ en SCl_4, dan zijn de hoeveelheden van elk dezer drie, die door een punt P aangegeven worden: (fig. 26) AB = $(3Cl_2)$ DC = S_2Cl_2 BC = SCl_4.



SCl_4 komt in brutosamenstelling overeen met $\frac{1}{2}$ $(S_2Cl_2 + 3Cl_2)$ de brutohoeveelheid S_2Cl_2 is dus DC + $\frac{1}{2}$ BC, de brutohoeveelheid $(3Cl_2)$ is AB + $\frac{1}{2}$ BC. Projecteeren we P op de zijde AD dan is BQ = QC = $\frac{1}{2}$ BC DQ geeft dus de brutohoeveelheid S_2Cl_2. AQ $(3Cl_2)$ en Q geeft de brutosamenstelling. Door deze bizondere keuze van de hoeveelheid der componenten zijn we dus in staat gesteld door eenvoudige projectie op het zijvlak $3Cl_2$, S_2Cl_2, T, over te gaan van innerlijke samenstelling tot brutosamenstelling.

Dat deze niet in atoomprocenten zwavel uitgedrukt is, wat rationeeler zou zijn, zal wel geen bezwaar opleveren, wanneer men in 't oog houdt dat een punt x S_2Cl_2, (1 – X) (3 Cl_2) nu niet aangeeft een mengsel van X molekulen S_2Cl_2 en 3 (1 – X) molekulen Cl_2, maar eenvoudig aangeeft dat de aanwezige hoeveelheden chloor en zwavel dezelfde zijn als in X S_2Cl_2 en (1 – X) $3Cl_2$ in 't midden latende hoe de zwavel en het chloor voorkomen. In fig. 27 is de algemeene vorm van de smeltvlakken bij een stelsel van 3 componenten geteekend, voor 't geval dat er zich geen mengkristallen vormen, dus de vaste phasen de zuivere verbinding of componenten zijn.

A is het smeltpunt van S_2Cl_2
B „ „ „ „ Cl_2
C „ „ „ „ SCl_4
D het eutectisch punt $S_2Cl_2 + Cl_2$
E „ „ „ $Cl_2 + SCl_4$
F „ „ „ $SCl_4 + S_2Cl_2$

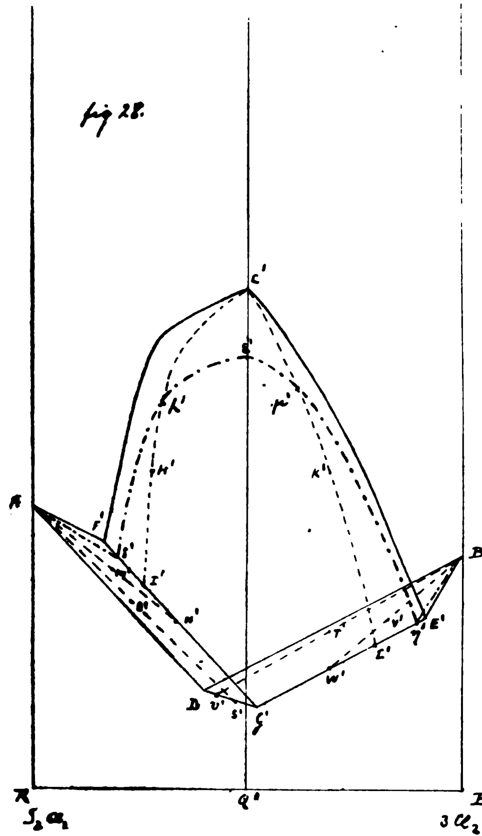


Het vlak AFGD geeft vloeistoffen
die coexsisteeren met vast S_2Cl_2
Het vlak BDGE geeft vloeistoffen
die coexsisteeren met vast Cl_2
Het vlak CEGF geeft vloeistoffen
die coextisteeren met vast SCl_4
De lijn FG geeft vloeistoffen die
coexsisteeren met vast $S_2Cl_2 + SCl_4$
De lijn DG geeft vloeistoffen die
coexsisteeren met vast $S_2Cl_2 + Cl_2$
De lijn EG geeft vloeistoffen die
coexsisteeren met vast $Cl_2 + SCl_4$

Projecteert men deze lijnen en punten op het vlak voor (S_2Cl_2 $3Cl_2$) T, dan ontstaat fig. 28.

De lijnen BE en BD in de ruimte fig. hellen bij B even sterk, daar een gelijk stuk op de zijden van de gronddriehoek een gelijk aantal molekulen aangeeft, voor BE SCl_4 voor BD S_2Cl_2, die dus een gelijke vriespunts-daling veroorzaken. Bij het projecteeren op PR wordt een afstand op PQ en eveneens op RQ tot de helft verkort, de lijn BE[1] in de projectie helt dus twee maal zoo sterk als BD. Anders is het bij A. Van R uit gemeten geeft een zekere afstand langs RQ n mol. opgelost SCl_4, terwijl dezelfde afstand langs RP 3 n mol, opgelost Cl_2 geeft. Dit is het gevolg van de bizondere keuze van de hoeveelheid van de componenten, die bepaald is door de samenstelling van de verbinding. In de ruimtevoorstelling helt dus AD 3 maal zoo sterk als AF. In de projectie helt dus AD anderhalf maal zoo sterk als AF[1]. Wat de hellingen bij C betreft, een zekere afstand van Q uit gemeten langs QP geeft 3 mol. opgelost Cl_2, tegen langs QR gemeten 1 mol. S_2Cl_2 zoodat CE driemaal zoo sterk helt als CF, en

bijgevolg ook C^1E^1 driemaal zoo sterk als C^1F^1.



In de projectie teekening geeft dus

de lijn AD:	vloeistoffen	$Cl_2 + S_2Cl_2$	naast	vast	S_2Cl_2	I
de lijn BD	„	$Cl_2 + S_2Cl_2$	„	„	Cl_2	
De lijn AF′	vloeistoffen	$S_2Cl_2 + SCl_4$	naast	vast	S_2Cl_2	
„ „ C′F′	„	$S_2Cl_2 + SCl_4$	„	„	SCl_4	
„ „ BE′	„	$Cl_2 + SCl_4$	„	„	Cl_2	
„ „ C′E′	„	$Cl_2 + SCl_4$	„	„	SCl_4	

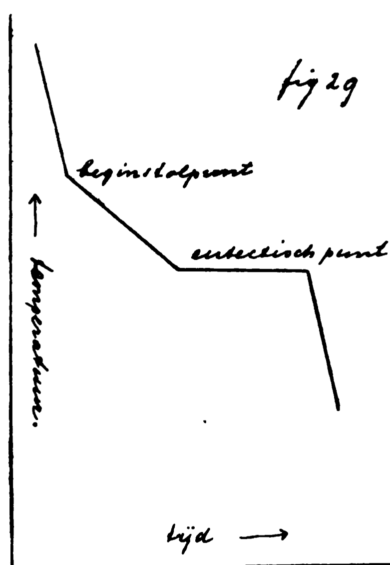
Het punt D	vloeistof	$Cl_2 + S_2Cl_2$	naast vast	$S_2Cl_2 + Cl_2$	II
„ „ F'	„	$S_2Cl_2 + SCl_4$	„ „	$S_2Cl_2 + SCl_4$	
„ „ E'	„	$SCl_4 + Cl_2$	„ „	$SCl_4 + Cl_2$	
Het vlak AF'G'D	vloeistoffen	$Cl_2 + S_2Cl_2 + SCl_4$	naast vast	S_2Cl_2	III
„ „ C'E'G'F'	„	$Cl_2 + S_2Cl_2 + SCl_4$	„ „	SCl_4	
„ „ BE'G'D	„	$Cl_2 + S_2Cl_2 + SCl_4$	„ „	Cl_2	
De lijn F'G'	vloeistoffen	$S_2Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$	naast vast	$S_2Cl_2 + SCl_4$	IV
„ „ E'G'	„	$S_2Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$	„ „	$SCl_4 + Cl_2$	
„ „ DG'	„	$S_2Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$	„ „	$S_2Cl_2 + Cl_2$	
Het punt G'	vloeist.	$S_2Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$	naast vast	$S_2Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$	V

Stel nu dat het mogelijk was een vloeistof te verkrijgen die uitsluitend uit molekulen SCl_4 bestond, dan zouden we door deze in verschillende verhoudingen te mengen met chloor, en de smeltpunten van deze mengsels te bepalen de lijnen C'E' en BE' kunnen vinden, door ze te mengen met verschillende hoeveelheden S_2Cl_2 de lijnen C'F' en AF'. Door S_2Cl_2 en Cl_2 te mengen bij zoo lage temperatuur dat er geen verbinding plaats vindt, kunnen we de lijnen AD en BD verkrijgen. Wat er bij afkoeling van deze mengsels gebeurt is de gewone gang van zaken bij een binair stelsel.

Bij een mengsel van S_2 Cl_2 + Cl_2 van een samenstelling tusschen die van A en D, krijgt men afscheivan vast S_2 Cl_2, de vloeistof samenstelling verschuift langs AD naar D, bij D stolt alle overgebleven vloeistof tot het eutecticum van S_2 Cl_2 + Cl_2. Een dergelijke lijn, die de verandering van vloeistof samenstelling aan geeft wanneer er zich een gedeelte vast afzet zullen we een stollings- of kristallisatiebaan noemen. De gang van de temp. met den tijd zal dus bij afkoeling deze zijn:

Eerst, zoolang de vloeistof homogeen blijft, snelle

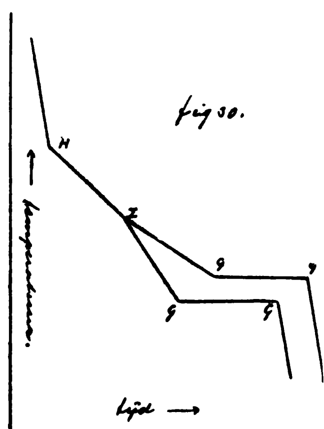
temperatuurdaling, dan wanneer de afscheiding van S_2 Cl_2 begint langzamer daling, bij het vast worden van het eutectisch mengsel blijft de temperatuur constant, dan daalt ze weer snel.



Wat er gebeurt bij afkoeling van een vloeistof die de drie molekuulsoorten bevat: S_2 Cl_2, Cl_2 en SCl_4 is het gemakkelijkst af te leiden uit de ruimte fig. 27 pag. 80. Stel de samenstelling is zoodanig dat ze aangegeven wordt door een punt H, op het vlak CEGF, dan zal, als de temperatuur beneden die van H gekomen is er afscheiding van vast SCl_4 plaats vinden. De samenstelling van de vloeistof verschuift nu volgens een lijn, die ten eerste op het vlak CFGE moet liggen, ten tweede is de samenstelling van de overgebleven vloeistof zoodanig dat ze met het afscheiden SCl_4 de samenstelling H geeft, de samenstelling van de overblijvende vloeistof moet dus liggen in een plat vlak dat door H gaat en door de as voor SCl_4, CQ, de lijn die de verandering van samenstelling van de vloeistof aan geeft, de stollingsbaan, is dus de snijlijn CHJ van het smeltvlak CFGE met het platte vlak HCQ. Onder afscheiding van SCl_4 verschuift dus de vloeistofsamenstelling volgens H I. I is het snijpunt van deze lijn met de

eutectische lijn FG, waar vloeistof $S_2 Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$ bestaat naast vast S_2Cl_2 en vast SCl_4. Van af I wordt dus onder afscheiding van vast $S_2 Cl_2 + SCl_4$ door de vloeistofsamenstelling de lijn IG door loopen, ten slotte wordt bij G, het ternaire eutecticum, S_2Cl_2, SCl_4 en Cl_2 tegelijk vast. De gang van de temperatuur met den tijd zal bij afkoeling dus deze zijn.

Zoolang de vloeistof homogeen blijft, tot H, snelle temperatuurdaling, beneden H, waar zich SCl_4 afscheidt, langzamer daling. Voorbij I, waar $SCl_4 + S_2Cl_2$ vast wordt verandert in 't algemeen de helling van de afkoelingslijn, deze kan grooten of kleiner worden dan die van HI, (dit hangt af van de smeltwarmte van de zich afscheidende vaste phasen, en de hoeveelheid die er bij een zekere temperatuursverlaging kristalliseert, deze laatste wordt weer bepaald door de helling van de lijnen HI en IG bij I). Bij G blijft de temperatuur een zekeren tijd constant, tot alle vloeistof gestold is tot het ternaire eutecticum $SCl_4 + S_2Cl_2 + Cl_2$, daarna daalt de temperatuur weer snel.



Evenzoo zou, als men een vloeistof van een andere samenstelling K genomen had, de vloeistof samenstelling zoo verschuiven dat ze uitkwam op de lijn GE, waar vast $SCl_4 + Cl_2$ naast vloeistof bestaat.

Op dezelfde manier zou men, als men uitgegaan was van een vloeistof waarvan de samenstelling aangegeven werd door een punt van het vlak ADGF,

waar zich vast S_2Cl_2 afscheidt, een plat vlak moeten brengen door dit punt 0 en de as AR, de snijlijn hiervan met het smeltvlak zou dan A0S zijn, bij een temperatuur benededen die van 0 scheidt zich vast S_2Cl_2 af, de vloeistofsamenstelling verschuift dus bij afzetting van S_2Cl_2 volgens 0S, bij S wordt de lijn vloeistof- vast S_2Cl_2- vast Cl_2 gesneden, van hieraf loopt de vloeistofsamenstelling langs SG. Was M de oorspronkelijke samenstelling dan verandert deze bij afzetting van S_2Cl_2 volgens MN, dan verder volgens de binair-eutectische lijn NG. Evenzoo geven op het vlak BDGE = vloeistof naast vast chloor, de lijnen BTU en BVW de verandering van vloeistofsamenstelling.

We hebben op pag. 82 reeds gezien hoe de binaire smeltlijnen, en de binaire eutectische lijnen in de op het vlak ARPB geprojecteerde teekening loopen, we zullen nu nog nagaan hoe de lijnen CHI, CKL enz. zich vertoonen. Bij projectie krijgen we een stelsel kromme lijnen C′ H′ I′, C′ K′ L′, enz. de geprojekteerde stollingsbanen die alle door C′ gaan en eindigen bij F′ G′ of E′ G′, de uitersten hiervan zijn C′ F′ en C′ E′ waarvan de eerste vloeistoffen aangeeft die uitsluitend uit $S_2Cl_2 + SCl_4$ bestaan, de tweede vloeistoffen die uitsluitend uit $Cl_2 + SCl_4$ bestaan, daar tusschen liggende lijnen geven vloeistoffen die SCl_4, S_2Cl_2 en Cl_2 bevatten, van twee punten op dezelfde lijn kunnen we nog zeggen dat dàt punt de grootste concentratie aan SCl_4 aangeeft dat het dichtst bij C′ ligt, C′ zelf geeft een vloeistof die alleen uit mol. SCl_4 bestaat. Een bizondere lijn is die voor de brutosamenstelling SCl_4, dit is een rechte // T as, want

het platte vlak dat door een punt van de samenstelling SCl_4 gaat en de as CQ is tevens het projecteerende vlak op het zij viak ARPB. Dat dit een rechte // T as moet zijn volgt ook direct hieruit dat een vloeistof van de brutosamenstelling SCl_4 niet van samenstelling verandert als er SCl_4 uitkristalliseert. Even zoo leveren de lijnen AMN en AOS bij projectie AM'N' en A O'S'. Een vloeistof van de brutosamensteliing M' zetdus bij een temperatuur beneden die van M' S_2Cl_2 af, terwijl de samenstelling verschuift naar N', voorbij N' scheidt zich $S_2Cl_2 + SCl_4$ af terwijl de vloeistof samenstelling verschuift naar G', waar de overgebleven vloeistot stolt tot een conglomeraat van S_2Cl_2, SCl_4 en Cl_2.

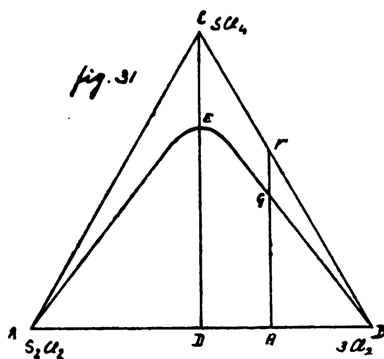
Een vloeistof van de samenstelling O' zet bij afkoeling vast S_2Cl_2 af, de samenstelling verschuift naar S', hier zet zich vast $S_2Cl_2 + Cl_2$ af, tot G', het ternair eutectisch punt. De lijnen BTU en BVW geven bij projectie BT'U' en BV'W', waarvan de beteekenis nu wel duidelijk is.

II.

Wanneer er nu bij alle temperaturen een snelle en volkomen evenwichtsinstelling in de vloeistof plaats vindt, bestaat er dus bij een bepaalde temperatuur en bepaalde brutoconcentratie een bepaalde verhouding tusschen de hoeveelheden SCl_4 S_2Cl_2 en Cl_2, voor een andere brutosamenstelling en een andere temperatuur is die anders, zoodat we om een volledig overzicht van het innerlijke evenwicht in de vloeistof te krijgen een zeker vlak in de ruimtevoorstelling moeten aanbrengen, dat we dissociatievlak zullen noemen, dat de innerlijke samenstelling van een vloeistof bij bekende brutosamenstelling en bekende temperatuur geeft.

Het aantal componenten is nu met een verminderd, want de verhouding tusschen de hoeveelheden SCl_4 S_2Cl_2 en Cl_2 is niet meer willekeurig, we kunnen elk mogelijk mengsel opbouwen uit S_2Cl_2 en Cl_2, want dat mengsel dat in innerlijk evenwicht is vormt zich vanzelf en oogenblikkelijk. We hebben hier dus te doen met een echt binair stelsel.

Gaan we nu na hoe het dissociatievlak loopt, dan is het het eenvoudigst een doorsnee voor constante temperatuur te beschouwen. In fig. 31 hebben we een concentratiedriehoek geteekend, alle punten van de lijnen CD, FH geven vloeistoffen van gelijke brutosamenstelling. Nu is er bij elke brutosamenstelling maar een mogelijke innerlijke samenstelling, aangegeven door E en G. De meetkundige plaats van al deze punten E, G enz. vormt de dissociatie isotherm, de lijn AEGB in fig. 31. Deze lijn zal bij temperatuursverandering verschuiven, is de verbinding exotherm dan zal er bij hooger temperatuur minder van de verbinding aanwezig, zijn het punt E komt dus bij temperatuursverhooging dichter bij D, G dichter bij H. Door de dissociatie isothermen voor verschillende temperaturen op te maken, en deze in de ruimtevoorstelling over te brengen, krijgen we het volledige dissociatievlak, dat de innerlijke evenwichten in de vloeistof bij verschillende temperaturen aangeeft.



Maken we nu op volgens welke lijn het dissociatievlak de smeltvlakken snijdt, dan geeft deze snijkromme de eenige naast vaste phasen bestaanbare vloeistoffen.

Zonder nu in verdere beschouwingen te treden hoe het beloop van het dissociatie vlak met de temperatuur is, [1]) is het in te zien dat de algemeene vorm van de snijkromme ongeveer die zal zijn van de lijn A $\delta \lambda \varepsilon \mu \eta$ B in fig. 27, en van A $\delta' \lambda' \varepsilon' \mu' \eta'$ B in de projektie (fig. 28).

Deze laatste lijn geeft de brutosamenstelling van vloeistoffen die in innerlijk evenwicht zijn, en in evenwicht met de vaste stof. Stel men heeft een vloeistof van de samenstelling λ' die men afkoelt beneden de temperatuur van λ' dan kristalliseert SCl_4 uit, en de bruto samenstelling van de vloeistof verschuift langs λ' δ', dit is de eenige baan die vloeistof kan volgen, want andere vloeistoffen, bestaande naast vast SCl_4 zijn niet mogelijk. In dit geval, van onmiddelijke evenwichtsherstelling in de vloeistof, is de lijn A $\delta' \lambda' \varepsilon' \mu' \eta'$ B dus de meetkundige plaats van de eindsmeltpunten, de stukken A δ', ε' δ', ε' η', B η' zijn tevens de stollingsbanen. De verbinding heeft bij ε' een zuiver smeltpunt (Bancroft, die het beloop van deze lijn op een eenigszins andere wijze heeft afgeleid, noemt dit het natuurlijke smeltpunt. Journ. phys. chem. III. p. 72) bij δ' en η' vindt volkomen stolling plaats tot een eutecticum van component en verbinding, kortom, het stelsel gedraagt zich in alle opzichten als een binair stelsel.

In deze drie laatste punten, dat de lijn van de eind-

---

[1]) Deze beschouwingen kunnen sommige eigenaardigheden bij smeltlijnen op eenvoudige wijze verklaren, breedere uitzettingen hierover zouden echter te ver voeren, zoodat ik op dit onderwerp bij een andere gelegenheid hoop terug te komen.

smeltpunten tevens stollingsbaan is, 2° de verbinding een zuiver smeltpunt heeft, 3° in de entectische punten δ' en η' alles vast wordt, onderscheidt zich deze ware binaire smeltlijn, van de aanstonds volgende schijnbaar binaire.

III.

Komen we nu tot het derde geval, dat door $S_2 Cl_2$ Cl_2 en SCl_4 vertegenwoordigd wordt, n.l. het geval dat er wel bij hoogere temperatuur een evenwicht in de vloeistof tot stand komt, dat echter bij lager temperatuur, die van de smeltpunten, niet gewijzigd wordt.

Bij de temperatuur, waarbij de vloeistoffen bewaard werden, bijv. 15° zal zich een evenwicht instellen dat aangegeven wordt door de lijn α β γ en dat zich bij snelle afkoeling tot de smelttemperaturen, niet wijzigt.

Om na te gaan wat de smeltpunten zijn van de op deze manier verkregen vloeistoffen hebben we eenvoudig een cylindervlak te brengen door de evenwichts isotherem voor 15°, waarvan de beschrijvende lijn // T as loopt, en na te gaan volgens welke kromme dit cylindervlak de smeltvlakken snijdt, want de verkregen vloeistoffen moeten 1° coexsisteeren met de vaste stoffen, dus op de smeltvlakken liggen, 2° moet de innerlijke samenstelling zoo zijn als bij 15° het geval was. Deze snijkromme is in de ruimte figuur 27 A δ ε η B, in de projectie fig. 28 A δ' ε' η' B. Dit is dus de smeltlijn van verbonden vloeistoffen S_2 Cl_2 + Cl_2, zooals men die gewoonlijk zal waarnemen, het smeltpunt van de verbinding ligt lager dan het zou zijn wanneer ze niet gedisocieerd was, en de top vande smeltlijn is vlakker, de beide stukken aan weerskanten van de samenstelling SCl_4 gaan vloeiend en in elkaar

over. Dat de smeltlijn bij de samenstelling van de verbinding een maximum heeft is nu ook het eenige waardoor de „verbinding" zich van andere mengsels onderscheidt, want de verbinding heeft hier geen zuiver smeltpunt, bij afkoeling scheidt er zich SCl_4 af, de vloeistof samenstelling verschuift langs $\varepsilon\ \zeta$ in de ruimte fig. 27 van ζ tot G scheidt zich $SCl_4 + S_2\,Cl_2$ af, in G $SCl_4 + S_2\,Cl_2 + Cl_2$. Wat er met andere mengsels gebeurt hebben we reeds op pag. 85 afgeleid, daar zijn we van een willekeurige beginsamenstelling H, K uitgegaan, nu moeten we de beginsamenstelling $\lambda'\ \mu'$ nemen op de lijn A $\delta\ \varepsilon\ \eta$ B. Bewaarden we nu onze vloeistoffen bij hooger temperatuur dan zou de evenwichts isoterm (in de vooronderstelling dat SCl_4 exotherm is) verder van de zijde $S_2\,Cl_3 - SCl_4$ en $SCl_4 - 3\,Cl_2$ blijven, het cylindervlak dat we hier door brengen zou dus de smeltvlakken snijden volgens een kromme die ongeveer denzelfden vorm had als A $\delta\ \varepsilon\ \eta$ B, maar lager ligt. Men zou dus een afhankelijkheid van het smeltpunt van een vloeistof van één bepaalde brutosamenstelling van de temperatuur waarbij de vloeistof bewaard was, moeten kunnen constateeren. De lijnen AD en BD kunnen bepaald worden door S_2Cl_2 en Cl_2 bij lage temperatuur te mengen, en de smeltpunten te bepalen. Vloeistoffen die in samenstelling tusschen AD B en de smeltlijn A $\delta\ \varepsilon\ \eta$ B inliggen, kunnen we krijgen door oude, verbonden vloeistoffen bij lage temperatuur te mengen met $S_2\,Cl_2$, Cl_2 of beide. Vloeistoffen waarvan de samenstelling ligt tusschen A $\eta\ \varepsilon\ \delta$ B en A F C E B zouden we kunnen maken wanneer het gelukte (bijv. door centrifugeeren van het uitgekristalliseerde SCl_4) zuiver SCl_4 te krijgen, dit zouden we dan kunnen mengen met $S_2\,Cl_2$, Cl_2 of mengsels van beide. Het

verschil tusschen deze schijnbaar binaire smeltlijn van III en de ware binaire van het geval II bestaat dus daarin, dat bij II de verbinding ε' een zuiver smeltpunt heeft, het natuurlijke smeltpunt van Bancroft, terwijl bij III bij dalende temperatuur voor een vloeistof SCl_4 de stolling bij ε' begint, dan de stollingsbaan ε' Q' gevolgd wordt, tot waar de lijn DG' gesneden wordt, van daar verschuift de vloeistofsamenstelling naar G', het terniair eutectisch punt. De verbinding heeft dus hier niet alleen geen zuiver smeltpunt, maar integendeel het grootst mogelijke smelttraject.

Bij II is δ' een echt eutectisch punt, waar alles vast wordt. Bij III is δ' een punt waar een vloeistof van de brutosamenstelling δ' coexsisteert met $S_2Cl_2 + SCl_4$, bij verdere afkoeling wordt de binair eutectische lijn δ' G' doorloopen.

Bij II is de lijn ε' δ' niet alleen de smeltlijn, maar meteen de stollingsbaan. Bij III is ε' δ' de lijn waarop de eindsmeltpunten liggen van de vloeistoffen, waarvan de samenstelling zoodanig is dat ze bij 15° in evenwicht zijn, doch de stollingsbaan van een vloeistof λ' is niet λ' δ', maar λ' I'. De smeltlijn en de stollingsbaan zijn dus verschillend. Alle stollingsbanen hebben C' tot gemeenschappelijk snijpunt, kenden we dus stukken van eenige van deze stollingsbanen, bijv. λ' I', μ' L', enz, dan zouden we door extrapolatie C', het smeltpunt van de ongedissocieerde verbinding kunnen vinden.

De bepaling van de smeltlijn van mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2 leverde geen bezwaar op. Afgewogen hoeveelheden S_2Cl_2 en Cl_2 werden bij $-80°$ met elkaar gemengd, zoodat de samenstelling ongeveer bekend was. Dan werd de buis met het mengsels, omgeven

door een luchtmantel, in vloeibare lucht afgekoeld. [1]) Als alles vast geworden was werd de buis uit het vat met vloeibare lucht genomen, en verwarmd. De temperatuur stijging per halve minuut werd genoteerd, en uit het beloop van de verwarmingslijn gewoonlijk zeer duidelijk het eutectisch punt en het eindsmeltpunt gevonden. De verkregen resultaten vindt men in de volgende tabel:

Samenstelling in at % S.	Eind smeltpunt	eutectisch punt
4.6	−103°	
9.7	−108°	
16.0	−114°	
19.7	−114°	−119°
24.4	−109°	−120°
40.1	−93°	−120°
44.8	−82°	−120°

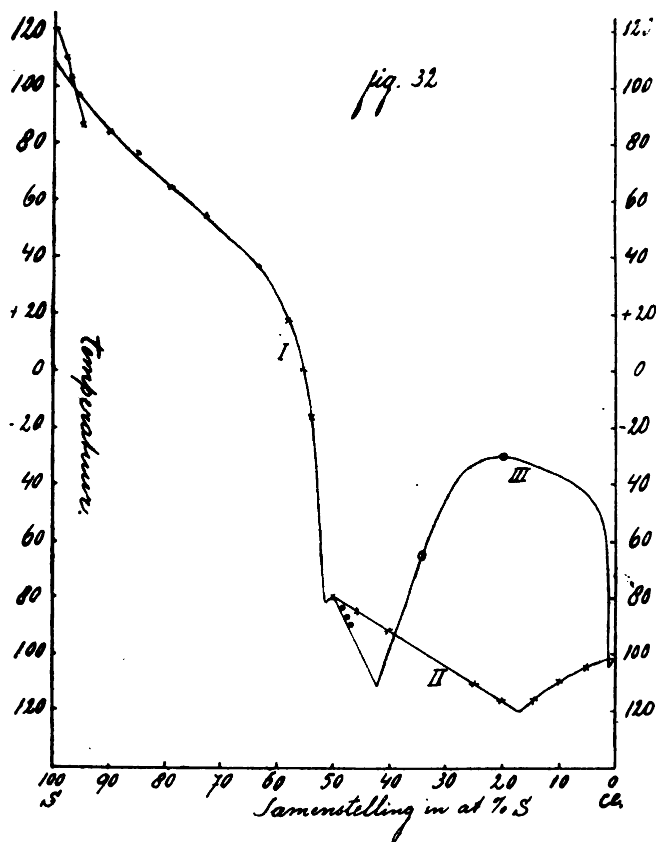
Om de samenstelling precies te kennen werd de vloeistof later op de gewone manier geanalyseerd.

De temperatuur werd bepaald met een pentaanthermometer tot −200° die vergeleken was met een toluol thermometer van Baudin tot − 100°. De temperatuur die deze laatste aangaf (hij was met een waterstof-thermo meter gecontroleerd) werd als de juiste aangenomen, en de aanwijzing van de pentaan thermometer hiermee gecorrigeerd. Voor temperaturen beneden − 80° werd de correctie door extrapolatie gepaald. De temperaturen beneden − 80° kunnen dus in absolute waarde wel enkele graden fout zijn, ze zijn onderling echter vergelijkbaar zoodat het algemeene beloop van de smeltlijn voldoende aangegeven wordt. De verkregen smeltlijn is II in fig. 32. In dit geval is, terwille van de overeenstem-

---

[1]) Gaarne breng ik hier ter plaatse mijn dank aan Prof. Kamerlingh Onnes, te Leiden die zoo welwillend was de voor deze proeven benoodigde vloeibare lucht tot mijn beschikking te stellen.

ming met fig. 28, afgeweken van de gewoonte om de zwavel rechts, het chloor links te plaatsen. Ook is de samenstelling uitgedrukt in at % S, om de geheele



lijn van Cl tot S in een teekening te kunnen brengen.

De eindsmeltpunten van verbonden vloeistoffen tusschen Cl_2 en $S_2\ Cl_2$ zijn door Ruff en Fischer bepaald; omgerekend in at % S, krijgt men de kromme III, dat is dus de smeltkromme A δ' ε' η' B, uit fig. 28.

De getallen van Ruff & Fischer, waarmee ik deze kromme geconstrueerd heb, zijn, omgekeerd in at % S, de volgende.

Samenstelling in at % S.	Smeltpunt.
7.7	-38^0
9.1	-39^0
12.7	-34^0
16.7	$-31^0.5$
21.6	$-30^0.5$
22.9	-35^0
31.6	-56^0
34.0	-64^0
35.7	-69^0
42.6	-113^0
48.8	-83^0
50.0	$-80^0.0$
51.1	$-81^0.5$

Enkele punten daarvan heb ik ook bepaald; en waarden gevonden die in hoofdzaak met die van Ruff overeenstemmen.

n.l.	20 at % S	temp.	-30_0
	33.7	„	-65^0
	45.3	„	-90^0
	47.4	„	$-85,^05$
	48.6	„	$-82.^05$

In de teekening zijn deze punten aangegeven door o. Ook deze punten zijn thermisch bepaald, behalve dat voor 20 at % S, dat op deze wijze niet duidelijk te vinden was. Ook het eutectische punt van S_2 Cl_2 + „SCl_4" kwam zoodoende niet duidelijk voor den dag (vergl. Ruff t.a.p. blz. 432).

Wel is het zeker dat de smeltlijn in de buurt van S_2 Cl_2 voor de verbonden vloeistoffen beneden die van de mengsels ligt, en ongeveer 2 × zoo sterk helt, m.a.w. bij een zelfde brutosamenstelling wordt voor de verbonden vloeistoffen, het smeltpunt ongeveer tweemaal zooveel verlaagd als voor de onverbonden vloeistof-

fen in het eerste geval zijn er dus ongeveer twee maal zooveel vreemde molekulen in S_2Cl_2 opgelost als in het eerste. Nu komt dit niet uit met de vooronderstelling dat er SCl_4 gevormd wordt, want uit $S_2Cl_2 + 3\ Cl_2$ vormt zich $2\ SCl_4$, in 't geval van de mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2 zijn er dus 3 mol. opgelost, tegen bij aanwezigheid van SCl_4 2 mol. De lijn voor de mengsels moest dus $1^1/_2 \times$ zoo sterk hellen als die voor de verbindingen.

Neemt men echter aan dat er zich SCl_2 vormt, volgens $S_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ SCl_2$, dan is er bij de onverbonden vloeistoffen 1 mol chloor in S_2Cl_2 opgelost, tegen 2 mol SCl_2 bij de verbonden vloeistoffen, voor eenzelfde brutosamenstelling. Voor de verbonden vloeistoffen moet de smeltlijn bij S_2Cl_2 twee maal zoo sterk hellen als voor de onverbonden vloeistoffen; deze vooronderstelling, dat er SCl_2 gevormd is, geeft dus rekenschap van het verschillend beloop van de smeltlijnen van mengsels en verbonden vloeistoffen. Het stuk van de smeltlijn dat vloeistoffen aangeeft die coexsisteeren met vast chloor, heeft voor de verbonden vloeistoffen een tweemaal zoo groote helling, als voor de mengsels, daar, onverschillig of er zich SCl_4 of SCl_2 vormt, uit één mol S_2Cl_2 twee mol van de verbinding ontstaan, aannemende dat deze de kleinst mogelijke molekuulgrootte heeft. Deze redeneering omtrent het verband tusschen het beloop van de smeltlijnen voor mengsels en verbindingen geldt alleen wanneer de zich afscheidende vaste phase de zuivere verbinding of component is, wat trouwens bij al onze beschouwingen aangenomen is.

Ongelukkig kon het stuk smeltlijn aan de chloorkant niet gevonden worden, bij vloeistoffen van 2.3, 4.3, 6.3 en 11.3 at % S gelukte het niet thermisch

het eindsmeltpunt te bepalen, ook het eutectisch punt, dat bij mengsels van Cl_2 en S_2Cl_2 zeer duidelijk voor den dag kwam, was hier niet scherp waar te nemen, bij de drie eerste werd het „begin smeltpunt" gevonden van 105 – 100°, 107° – 101°, 110° – 99°, bij 11.3 at % S was er thermisch absoluut geen beginsmeltpunt te constateeren. Zeer veel moeite heb ik mij gegeven om van mengsels tusschen Cl_2 en SCl_4 thermisch het eindsmeltpunt te vinden, in de lijn, die de temperatuurstijging met den tijd aangaf kwam geen scherpe knik voor, hoe de snelheid van verwarming en de temperatuur van buitenbad ook gevarieerd werden. Ook kon het eindsmeltpunt niet gevonden worden door te zien bij welke temperatuur de laatste kristallen verdwenen waren. Want deze verdwenen zoo geleidelijk, er bleef zoo lang een steeds minder wordende troebeling in de vloeistof bestaan, dat men onmogelijk kon zeggen waar de vloeistof volkomen helder werd. Dit zeer langzame verdwijnen van de kristallen is des te meer bevreemdend, daar deze uiterst fijn zijn, zoo fijn dat men aan de vaste stof geen kristallijne structuur onderscheiden kan. Deze zelfde lang bestaan blijvende troebeling werd waargenomen bij mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2, ofschoon in mindere mate. Lang nadat de smelting volgens de thermische gegevens afgeloopen was, was deze troebeling nog aanwezig. Dit verschijnsel heeft Ruff waarschijnlijk niet opgemerkt doordat hij met zeer kleine hoeveelheden stof werkte. Wat hiervan de oorzaak is kan ik niet gissen.

Daar het smeltpunt van chloor bij – 102° ligt kan het niet anders of de smeltlijn moet bij de chloor as ten slotte sterk dalen, en eindigen in het eutectisch punt van SCl_4 en Cl_2 beneden – 102°, wanneer er zich ten

minste geen mengkristallen vormen. De beweerde stijging van de smeltlijn bij ongeveer 10 at % S, (Ruff t.a.p. 431) die trouwens zeer gering is, zal wel op een waarnemingsfout berusten.

Bij de bepaling van het smeltpunt van SCl_4 bleek dat dit geen zuiver smeltpunt had, dat er bij $-35°$ al merkbaar meer vloeistof aanwezig was dan bij $-70°$, bij welke temperatuur alles vast scheen, terwijl bij $-30°$ de smelting pas geheel afgeloopen was. Verder kon, wanneer men niet zeer langzaam verwarmde, de temperatuur gemakkelijk boven $-30°$ komen, tot $-20°$ toe, terwijl er nog een groote hoeveelheid vaste stof aanwezig was. Met het oog op de uiterste fijne verdeeling van de vaste stof mogen we wel aannemen dat deze ook werkelijk de temperatuur had die de thermometer aanwees, waaruit we m. i. moeten besluiten dat het zuivere smeltpunt van SCl_4, het puni C′ in fig. 28 boven $-20°$ ligt, het waargenomen smeltpunt $-30°$ is dan het smeltpunt van SCl_4 in aanraking met een mengsel van $S_2Cl_2 + Cl_2 + SCl_4$ in zoodanige hoeveelheid als overeenkomt met den evenwichtstoestand tusschen $S_2Cl_2 + SCl_2$ en SCl_4 bij de temperatuur waarbij de vloeistof bewaard werd. Tenzij men wil aannemen dat een vaste stof boven zijn smeltpunt verwarmd kan worden, zonder te smelten, d.w.z. verwarmd kan worden boven het punt waarbij de vaste stof coexsisteert met een vloeistof van dezelfde innerlijke samenstelling als de vaste stof. Dit is echter nog nooit met zekerheid geconstateerd, en we hebben dus m. i. hier, waar een andere verklaring mogelijk is, geen grond dit aan te nemen.

Bij een vloeistof van 11.3 at % S was, zooals reeds gezegd is, thermisch geen beginsmeltpunt te vinden.

Bij het verwarmen was de gestolde massa bij -50° schijnbaar nog geheel vast, zóo dat de thermometer niet te bewegen was, terwijl toch, bij een temperatuur boven het eutectisch pnnt van SCl_4 en Cl_2, (dat beneden -102° zou moeten liggen,) zelfs al loopt de smeltlijn vlak langs de chlooras, ongeveer gelijke hoeveelheden vaste stof en vloeistof aanwezig moeten zijn.

We moeten dus aannemen dat de kristallen van SCl_4 bij -50° zooveel vloeistof kunnen insluiten dat een mengsel van ongeveer gelijke deelen vaste stof en vloeistof nog volkomen vast schijnt, of dat de massa werkelijk vast is, wat het geval zou kunnen zijn als er mengkristallen van SCl_4 en Cl_2 gevormd werden. Of het eene of het andere waarschijnlijker is zou ik in 't midden willen laten.

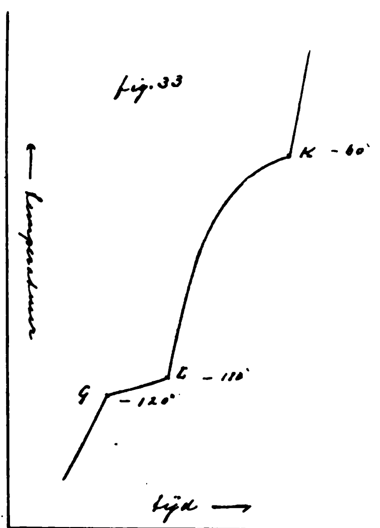
Wat de verdere smeltverschijnselen betreft had ik gehoopt de lijnen C′ F′ A en C′ E′ B te kunnen bepalen door uit een verbonden vloeistof het SCl_4 te laten kristalliseeren, de kristallen af te slingeren, hieraan een zekere hoeveelheid S_2Cl_2 of Cl_2 toe te voegen, en het smeltpunt te bepalen, waardoor men dus, in de vooronderstelling dat bij deze lage temperaturen SCl_4 zich niet splitst in $S_2Cl_2 + Cl_2$, de binaire smeltlijnen voor $SCl_4 + S_2Cl_2$ en $SCl_4 + Cl_2$ zou vinden. Dit mislukte echter doordat het wegens de groote fijnheid niet mogelijk was kristallen te krijgen die door centrifugeeren van de moederloog gescheiden konden worden.

Om dezelfde reden konden de stollingsbanen niet bepaald worden. De manier hiervoor zou geweest zijn een vloestof van zekere brutosamenstelling en bekend eindsmeltpunt (waardoor dus het punt μ' in fig. 28 bekend is) een tijdlang op een constante temperatuur lager dan het eindsmeltpunt, te houden, bijv. die van

K′, er zou SCl_4 uitkristalliseeren, en een vloeistof van de brutosamenstelling K′ overblijven. Door de moederloog te analyseeren zou men dan de samenstelling K′ vinden. Had men zoo eenige punten van verschillende stollingsbanen gevonden, dan zou men door extrapolatie C′ kunnen vinden.

Ook heb ik gebracht het ternaire eutectische punt G′ te vinden door aan een mengsels van $S_2Cl_2 + Cl_2$, dat ongeveer de samenstelling van het eutecticum D had ongeveer $^1/_6$ verbonden SCl_4 toe te voegen. Bij verwarming werd een lijn verkregen als in fig. 33.

Stel onze vloeistof had een samenstelling K in de ruimte fig. 27 dan zou het beloop dit moeten zijn: eerst snelle temperatuurstijging tot G, de temperatuur blijft constant tot dat al het ternaire eutecticum gesmolten is, dan weer temperatuur stijging tot L, (smelting van het mengsel $SCl_4 + Cl_2$) dan verandering van richting van de verwarmingslijn, (smelting van SCl_4), bij K, waar ook de smelting van SCl_4 afgeloopen is weer sterker helling van de verwarmingslijn. Het algemeene beloop van de gevonden kromme stemt hiermee overeen, behalve dat de temperatuur bij G niet constant is. Wel blijkt dat de temperatuur van het ternaire eutecticum



zeer weinig beneden die van het binaire van S_2Cl_2 + Cl_2 zal liggen, en dus waarschijnlijk het ternaire eutecticum weinig SCl_4 zal bevatten. Ook dat een vloeistof SCl_4 + Cl_2 + S_2Cl_2, die ongeveer $^1/_6$ SCl_4 bevat, een eindsmeltpunt heeft dat ongeveer 30° beneden ε ligt, dat dus het vlak FCEG over een groote uitgestrektheid een kleine helling heeft, m.a.w. de vriespuntsdaling van SCl_4 klein is, dus zou de smeltwarmte groot moeten zijn; het is dan echter verwonderlijk dat de thermische smeltpuntsbepaling zulke slechte resultaten gaf.

In hoofdzaken beantwoorden dus de waargenomen smeltverschijnselen aan de uit de ternaire smeltfiguur voor S_2 Cl_2, SCl_4 en Cl_2 afgeleide. Het verschil in helling van de lijnen voor verbonden en voor onverbonden vloeistoffen bij S_2 Cl_2 wijst echter op de aanwezigheid van SCl_2, niet van SCl_4, wat er van het SCl_2 bij verdere afkoeling wordt is niet uitgemaakt. Het zou kunnen zijn dat het zoo moeilijk kristalliseerde dat het zich in 't geheel niet kristallijn afscheidde maar bij afkoeling een taaie vloeistof vormde die tusschen de kristallen van S_2 C_2, SCl_4 of Cl_2 verdeeld, aan de waarneming ontging.

Een andere mogelijkheid is echter deze. Door de dampsspanningslijnen, kooklijnen, en dilatometrische proeven is bewezen dat er bij 0° SCl_2 aanwezig is. Het maximum van de smeltlijn ligt echter bij SCl_4, de stof die zich bij dit maximum afscheidt moet dus in elk geval de samenstelling SCl_4 hebben, of ook op andere punten van de smeltlijn zich dezelfde vaste stof afscheidt is echter niet zeker, daar de analyse van de afgescheiden kristallen niet mogelijk was. De mogelijkheid blijft dus nog over dat we te doen heb-

ben met een maximum in de smeltlijnen van mengkristallen, maar zelfs in dat laatste geval is het bestaan van molekulen SCl_4 in de vloeistof toch zeer waarschijnlijk. Nemen we nu aan dat er zich in deze vloeistof zoowel molekulen SCl_4 als SCl_2 bevinden, waarop de dilatometrische proeven en de kooklijnen wijzen, en dat de verhouding van deze hoeveelheden zoo verandert dat bij temperatuurs-verhooging het evenwicht verschuift naar SCl_2, dan zullen de hoeveelheden SCl_2 en SCl_4 die bij evenwicht aanwezig zijn afhangen 1° van de oorspronkelijke mengverhouding S_2Cl_2 en Cl_2, 2° van de temperatuur, zoodat vloeistoffen die zeer rijk aan chloor zijn hoofdzakelijk SCl_4 zullen bevatten onverschillig of de temperatuur hoog of laag is, en vloeistoffen die een groote overmaat S_2Cl_2 bevatten, onder alle omstandigheden in hoofdzaak uit SCl_2 bestaan. Bij vloeistoffen die chloor of S_2Cl_2 niet in groote overmaat bevatten zal daarentegen de invloed van de temperatuur op het evenwicht merkbaar zijn. Nu is uit de dilatometrische proeven gebleken dat het evenwicht $S_2Cl_2 + Cl_2 = 2\ SCl_2$ zich bij lager temperatuur uiterst langzaam instelt, wat echter geenszins in zich sluit dat ook de evenwichten $SCl_2 + Cl_2 = SCl_4$ en $3\ SCl_2 = S_2Cl_2 + SCl_4$ langzaam tot stand komen. Het zou kunnen zijn dat in vloeistoffen, die bij hooger temperatuur (die van de dampspanningsbepalingen) grootendeels SCl_2 bevatten, bij afkoeling zich dit met chloor tot SCl_4 verbindt, of zich splitst in S_2Cl_2 en SCl_4, waardoor bij de smeltverschijnselen het SCl_4 het meest op den voorgrond treedt. Bij de S_2Cl_2 — rijke vloeistoffen zullen dan toch ook bij lage temperatuur molekulen SCl_2 moeten voorkomen, wat ook uit de helling van de smeltlijn in de

buurt van $S_2\ Cl_2$ blijkt. De mogelijkheid zou dan bestaan dat bij voortgaande afkoeling ten slotte toch alles vast werd tot een mengsel van $S_2\ Cl_2$, SCl_4 en Cl_2, en het SCl_2 in de oplossing geheel werd omgezet. Ware dit het geval dan zou een volledige uitwerking van de te verwachten smeltverschijnselen waarschijnlijk vrij ingewikkeld worden, daar we zouden moeten uitgaan van het quaternaire stelsel $S_2\ Cl_2$, SCl_2, SCl_4, Cl_2 waarbij geen transformatie plaats vindt tusschen S_2Cl_2, Cl_2 en SCl_3, (overeenkomende met geval III) wel transformatie tusschen Cl_2, SCl_2, SCl_4 of SCl_2, S_2Cl_2 en SCl_4, (overeenkomende met geval II).

Vatten we nu nog de resultaten samen die de verschillende onderdeelen van dit onderzoek hebben opgeleverd.

1. Uit de bepaling van de dampspanningen en dampsamenstellingen is het zeer waarschijnlijk geworden dat de verbinding SCl_2 bestaat die bij 0° gedeeltelijk gedissocieerd is.

2. Door het beloop van de kooklijnen is aangetoond dat S_2Cl_2 bij zijn kookpunt gedeeltelijk gedissocieerd is, de aanwezigheid van SCl_2 is er door bevestigd, en van SCl_4 waarschijnlijk gemaakt. Het is gelukt ook de kooklijnen van mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2 te bepalen, in 't geval dat er geen verbindingen bij optreden.

3. Door de dilatometrische proeven is weer de vorming van SCl_2 bevestigd. SCl_4 schijnt katalytisch ver. snellend op de vorming van SCl_2 te werken.

4. De smeltverschijnselen komen in hoofdzaak overeen met die van een ternair stelsel S_2Cl_2, SCl_4 en Cl_2. De smeltlijn voor mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2, zon-

